



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日

2003年11月6日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 03/091317 A1

(51) 国際特許分類: C08J 5/18, 7/04, B32B 27/30, B65D 30/02, 65/02, 65/40 // C08L 33:02, 35:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05173

(22) 国際公開日: 2003年4月23日 (23.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-171246 2002年4月23日 (23.04.2002) JP

(71) 出願人/米國を除く全ての指定国について: 興利化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人/米國についてののみ: 田中 英明 (TANAKA, Hirotaki) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県新治郡五里村大字上五里1-8-13 興利化学工業株式会社 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 大場 弘行 (OBA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県新治郡五里村大字上五里1-8-13 興利化学工業株式会社 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 山崎 博樹 (YAMAZAKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒311-3436 茨城県新治郡五里村大字上五里1-8-13 興利化学工業株式会社 包装材料研究所内 Ibaraki (JP). 長谷川 智久

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の問題については、定期発行される各PCTコードセットの欄に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: フィルム及びその製造方法

(57) Abstract: A film or laminate which comprises a polycarboxylic acid polymer and a compound of a polyvalent metal, serves as an excellent barrier to gases, e.g., oxygen, and has such resistance that the appearance, shape, and gas-barrier properties are not impaired by neutral water, high-temperature water vapor, or hot water; and a process for industrially easily producing the film or laminate at low cost. The film or laminate is suitable for use as a package, packaging container, or vacuum insulation material for articles which are apt to be deteriorated by oxygen, etc., such as foods, beverages, chemicals, medicines, and metallic precision parts, e.g., electronic parts. Furthermore, a packaging material can be provided therefrom which is suitable for use for articles which are required to be stably insulated from gases over long and should be treated under high-temperature hot-water conditions as in boiling or retention sterilization.

(57) 要約: 本発明は、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とからなり、酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、及び高温水蒸気や熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐性を有する、フィルム、積層体、その工業的に簡便で安価な製造方法に関する。本発明のフィルム、及びその積層体によれば、酸素等の影響により、劣化を受けやすい食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属製品、包装容器、真空断熱材料として適し、さらに長期にわたって安定したガスバリア性能が必要で、かつポイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品に好適な包装材料を提供することができる。

## フィルム及びその製造方法

### 技術分野

本発明は、ポリ（メタ）アクリル酸等に代表される、ポリカルボン酸系の重合体を必須構成成分とする、工業的に簡便、かつ安価に製造可能なフィルム、積層体、積層体の前駆積層体、その製造方法、及びその用途に関する。より詳しくは、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とからなり、酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、及び高温水蒸気や熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐性を有する、フィルム、ガスバリア性積層体、ガスバリア性積層体の前駆積層体、その工業的に簡便で安価な製造方法、及びその用途に関する。

従って、本発明のフィルム、及びその積層体は、酸素等の影響により、劣化を受けやすい、食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属製品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。さらに長期にわたって安定したガスバリア性能が必要で、かつポイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。また一方で本発明のフィルムは、特定の条件下、酸、またはアルカリに対する易溶解性を有し、廃棄時において分離回収を容易に行うことが可能な易廃棄性を併せ持つことから、上記した用途の中でも、特に包装材料の分離回収が必要な分野において好適に使用することができる。

### 背景技術

ポリ（メタ）アクリル酸やポリビニルアルコールに代表される、分子内に親水性の高い高水素結合性基を含有する重合体は、ガスバリア性重合体として公

Corresponding to U.S. Publication 2005/013160 A1 (3)



WO 03/091317 A1

49203

知である。しかしこれら重合体単独からなるフィルムは、乾燥条件下においては、非常に優れた酸素等のガスバリア性を有する一方で、高温条件下においては、その親水性に起因して酸素等のガスバリア性が大きく低下する。また熱水には溶解する等、湿度や熱水に対する耐性に問題があり、それがこれら重合体のガスバリア性樹脂としての工業的な利用に制限を与えている。ポリ（メタ）アクリル酸やポリビニルアルコールの湿度や熱水に対する耐性については、本発明者らによる、特開平06-220221号公報（米国特許第552479号）に比較例として開示されている。

かかる問題を解決するために、本発明者らは、ポリ（メタ）アクリル酸とポリビニルアルコール（特開平06-220221号公報）、ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物とポリビニルアルコール（特開平07-102083号公報（米国特許第5574096号））、及びポリ（メタ）アクリル酸またはその部分中和物と糖類（特開平07-165942号公報（米国特許第5498662号））の組み合わせからなる混合物からフィルムを成形し、特定の条件下における熱処理で変性させた、高温下でも優れたガスバリア性を有するフィルムを提案している。

また、本発明者ら以外によっても、カルボキシ基含有高水素結合性樹脂（具体的にはポリ（メタ）アクリル酸系ポリマー）と水酸基含有高水素結合性樹脂（具体的には糖類）と無機層状化合物からなる組成物を熱、及び活性エネルギーで変性したことを特徴とするガスバリア性樹脂組成物（特開平10-231434号公報）、及び、水溶性ポリアクリル酸系化合物とポリビニルアルコール及び無機層状化合物を含有することを特徴とする相対湿度下のガスバリア性に優れた樹脂組成物（特開平11-246729号公報）等が提案されている。さらにポリアクリル酸系重合体単独からなるフィルムに関しては、特開2001-19782号公報等によれば、ポリアクリル酸の部分中和物からなり、

電子線照射によって酸素ガスバリア性が向上した、ポリビニルアルコールを用いないフィルムが提案されている。

前記の、いずれの公知技術においても、高温下で優れたガスバリア性を有するフィルムが開示されているが、高温水蒸気や熱水に対する耐性については未だ不十分である。また、これらの公知技術は、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物、またはポリアクリル酸系重合体単独を熱、または、活性エネルギー線、電子線等の作用により、変性させることを旨としており、該変性の結果として、得られたフィルムの廃棄処理時に容易に溶解、分離回収、再利用することが困難である。

さらに、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール系重合体からなるフィルムの高温水蒸気や熱水に対する耐性を向上させることを目的として、本発明者らは、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体、及び多価金属との反応生成物からなる樹脂組成物を提案している（特開平10-237180号公報（米国特許第614384号））。特開平10-237180号公報によれば、その化学構造中にポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールとの反応によって形成されたエステル結合とポリ（メタ）アクリル酸と多価金属イオンとの間に形成されたイオン結合を有することを特徴とするガスバリア性樹脂組成物が提案されている。ここでは、前記、エステル結合とイオン結合の割合を特定の範囲に限定することにより、高温水蒸気や熱水に対する耐性を有するフィルムが得られることが開示されている。また前記、特開平10-237180号公報によれば、ポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールとの間に、熱処理によってエステル結合を形成させる方法、及び熱処理後のポリ（メタ）アクリル酸とポリアルコールの混合物をさらに多価金属化合物を含有する水中に浸漬することにより、ポリ（メタ）アクリル酸と多価金属イオンとの間にイオン結合を形成させる方法が開示されている。

また、より簡便な方法で得られる、高温水蒸気や熱水に対する耐性を向上させた、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール系重合体からなるフィルムを本発明者らは、提案している（特開 2000-931 号公報（欧州特許第 10 86981A1 号））。特開 2000-931 号公報によれば、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体ポリマーとの混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるフィルムが提案されている。該方法により、簡便に酸素等のガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性が向上したフィルムが得られることが開示されている。

前記した、特開平 10-237180 号公報、特開 2000-931 号公報のいずれにおいても、ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物に対して、多価金属化合物を作用させることを開示しており、また、高温水蒸気や熱水に対する耐性が得られることも開示している。しかし、該ガスバリア性樹脂組成物やフィルムに対して、十分な酸素ガスバリア性や高温水蒸気、熱水等に対する耐性を発現させるためには、熱処理等の所定の処理操作によって、ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール系ポリマーからなる混合物を変性させる必要がある。変性が不十分な場合、混合物中のポリアルコールの存在は、多価金属化合物の作用を以てしても得られたフィルムに十分な酸素ガスバリア性と高温水蒸気や熱水に対する耐性を保証しない。しかるに、該ポリ（メタ）アクリル酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物に対して熱等による変性処理は必要であるため、得られたフィルムの廃棄処理時に容易に溶解、分離回収することは、困難である。

次にフィルムの技術分野とは異なるが、ポリカルボン酸系重合体単独に対して、多価金属化合物を作用させている例を以下に示す。ポリアクリル酸と多価金属化合物からなる混合物を公知ならしめる学術文献としては、A. Ikegami, Jarnal of Polymer Science, Vol.

56, p. 133 (1962)、Yasuo Goto, SEN' I GAK KAISI, Vol. 55, No. 11, p. 522-527 (1999)、L. E. Nielsen, Polymer Engineering and Science, vol. 9, No. 5 (1969) 等を例示することができる。A. Ikegami らは、ポリアクリル酸ナトリウムの水溶液に対して二価金属化合物を作用させることによる、沈殿生成を報告している。このようにポリアクリル酸は水溶液中では、多価金属化合物と容易に反応する。また、Yasuo Goto ら、及び L. E. Nielsen らは、ポリアクリル酸水溶液に多価金属化合物を反応させて生成したポリアクリル酸多価金属塩を非常に高い圧力下、圧縮成形する方法を報告している。このようにポリアクリル酸の多価金属塩をポリアクリル酸水溶液を介して容易に生成させることが可能であるが、この方法では、均一なフィルム状の成形物を得ることは困難である。また一旦、形成されたポリアクリル酸多価金属塩は成形加工に高圧を要する。

ポリアクリル酸の多価金属塩からなるフィルム形成を試みた例としては、学術文献として、A. Claudio Habert, Jarnal of Applied Polymer Science, Vol. 24, p. 489-501 (1979) が例示できる。A. Claudio Habert らは、ポリアクリル酸水溶液をガラス板上に流延し、水溶液の状態が多価金属化合物溶液に浸漬しポリアクリル酸と多価金属を反応せしめる方法を報告している。ここでは、Al などの特定の金属化合物について特定の条件下、均一なフィルムの作成に成功しているが、ポリアクリル酸水溶液と多価金属化合物溶液の溶液-溶液系の反応であるため、多価金属化合物の種類や反応条件によって均一なフィルム形成が難しいことが報告されている。

さらに、前記同様、フィルムの技術分野とは異なるが、ポリカルボン酸系重

合体に対して、多価金属化合物を作用させて得られるコーティング液に関する技術について、以下に例示する。特開昭54-82416号公報によれば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸の重合体または共重合体、及び/またはこれらのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に対し、カルシウム、アルミニウム、亜鉛などの多価金属化合物を反応させて得られた水溶液からなる塗被紙用顔料分散剤が提案されている。また特開平5-263046号公報によれば、エチレン系不飽和モノマーの重合により製造された酸価20~200の重合体を含むエマルジョンに膜形成剤、及び/または可塑性剤を添加した後、該重合体の酸価に対して0.05~0.9化学当量の多価金属化合物を反応させることを特徴とする被覆剤組成物の製造方法が提案されている。さらに、特開平8-176316号公報によれば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸単量体と少なくとも1種のビニル系単量体とを非水系重合して得られた重合体と多価金属とを含むアルカリ可溶性フィルム、及びアルカリ可溶性コーティング剤が提案されている。これらの公知技術では、ポリカルボン酸系重合体水溶液に、アルカリ金属やアミンモニアを加える、また、ポリカルボン酸系重合体をエマルジョンの状態で用いる、及び $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸単量体とビニル系単量体との共重合体を用いる等の方法でコーティング可能なコーティング液を得ている。しかしこれらのコーティング剤を支持体上に塗工、フィルムの形成を行っただけでは、十分な酸素等のガスバリア性と高温水蒸気や熱水に対する耐性を有するフィルムは得られない。

以上、ポリカルボン酸系重合体からなるガスバリア性フィルム等に関する従来の技術を公開特許公報、及び学術文献を引用して説明した。まためるならば、ポリカルボン酸系重合体から、高湿度下においても酸素等のガスバリア性に優れ、かつ高温水蒸気や熱水に対する耐性を有するフィルムを得るためには、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール系重合体からなる混合物を熱処理等で変

性し、多価金属を作用させる方法がある。しかしこの方法で得られたフィルムは変性処理により、ポリカルボン酸系重合体とポリアルコール重合体間でエテル結合を形成しており、容易に酸やアルカリに溶解、分離回収することが難しい。一方で、ポリアルコール系重合体と混合、さらに熱処理等で変性させることを行わず、ポリカルボン酸系重合体単独に対して、多価金属化合物を作用させている例を示したが、これらの技術は、ポリカルボン酸系重合体からなるフィルムとしての工業的利用を満足させるものではない。

本発明は、工業的に簡便、かつ安価に製造可能なフィルムであって、特に高湿度雰囲気下においても酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれないことがない耐水性を有し、その廃棄時には分離回収が可能で酸、及び/またはアルカリに易溶性の、易廃棄性フィルム、積層体、及びそれらの製造方法、用途を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、成形時に特定の酸素透過係数を有するポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物を原料とするフィルムであって、該フィルムを構成する重合体のカルボキシ基の特定割合が、多価金属と塩を形成すると、特に高湿度雰囲気下においても酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐水性を有し、酸及び/またはアルカリに易溶性のフィルムを与え、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明1は、ポリカルボン酸系重合体(A)と多価金属化合物(B)を原料とするフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク

比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が 0.25 以上であるフィルムを提供する。

発明 2 は、フィルムがポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有する前記発明 1 のフィルムを提供する。

発明 3 は、層 (a) と層 (b) が、層 (b) / 層 (a) / 層 (b) の順序、又は層 (a) / 層 (b) / 層 (a) の順序に隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有する前記発明 2 のフィルムを提供する。

発明 4 は、互いに隣接する全ての層 (a) 及び層 (b) の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計 (A<sub>t</sub>) に対する多価金属化合物 (B) の合計 (B<sub>t</sub>) の化学当量が 0.2 以上である前記発明 2 又は 3 のフィルムを提供する。

発明 5 は、フィルムがポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) を含む混合物からなる前記発明 1 のフィルムを提供する。

発明 6 は、ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.2 化学当量以上の量の多価金属化合物 (B) を含む前記発明 5 のフィルムを提供する。

発明 7 は、ポリカルボン酸系重合体 (A) が、それを単独でフィルムに成形したときに、30℃、相対湿度 0% における酸素透過係数が  $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  以下である前記発明 1～6 のいずれかのフィルムを提供する。

発明 8 は、ポリカルボン酸系重合体 (A) が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれた少なくとも一種の重合性単量体からなる単独重合体、共重合体、及び/またはそれらの混合物である前記発明 1～7 のいずれかのフィルムを提供する。

発明 9 は、多価金属化合物 (B) が 2 価の金属化合物である前記発明 1～8 のいずれかのフィルムを提供する。

発明 10 は、酸及び/またはアルカリに易溶性である前記発明 1～9 のいずれかのフィルムを提供する。

発明 11 は、厚みが  $0.001 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$  である前記発明 1～10 のいずれかのフィルムを提供する。

発明 12 は、ガスバリア材用である前記発明 1～11 のいずれかのフィルムを提供する。

発明 13 は、酸素透過係数が 30℃、相対湿度 80% で  $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  以下である前記発明 1～12 のいずれかのフィルムを提供する。

発明 14 は、前記発明 1～13 のいずれかのフィルムを基材の少なくとも片側に配してなる積層体を提供する。

発明 15 は、ガスバリア材用である前記発明 14 の積層体を提供する。

発明 16 は、酸素透過係数が 30℃、相対湿度 80% で  $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  以下である前記発明 14 又は 15 の積層体を提供する。

発明 17 は、ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を原料とするフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が 0.25 未満であるフィルム (P) を提供する。

発明 18 は、ポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有する発明 17 のフィルム (P-1) を提供する。

発明 19 は、層 (a) と層 (b) が、層 (b) / 層 (a) / 層 (b) の順序、又は層 (a) / 層 (b) / 層 (a) の順序に隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有する発明 18 のフィルム (P-1 a) を提供する。

発明 20 は、互いに隣接する全ての層 (a) 及び層 (b) の合計を基準とし

て、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計（A t）に対する多価金属化合物（B）の合計（B t）の化学当量が0.2以上である発明18のフィルム（P-1-1）を提供する。

発明21は、互いに隣接する全ての層（a）及び層（b）の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計（A t）に対する多価金属化合物（B）の合計（B t）の化学当量が0.2以上である発明19のフィルム（P-1 a-1）を提供する。

発明22は、ポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）を含む層からなる発明17のフィルム（P-2）を提供する。

発明23は、ポリカルボン酸系重合体（A）の全てのカルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属化合物（B）を含む発明22のフィルム（P-2-1）を提供する。

発明24、発明17のフィルム（P）を基材の少なくとも片側に配してなる積層体を提供する。

発明25は、ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒からなる溶液又は分散液、及び多価金属化合物（B）と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により支持体上に皮膜を形成する発明17のフィルム（P）の製造方法を提供する。

発明26は、ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒からなる溶液又は分散液、及び多価金属化合物（B）と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により支持体上に層（a）及び層（b）を形成する発明18のフィルム（P-1）の製造方法を提供する。

発明27は、ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒からなる溶液又は分散液、及び多価金属化合物（B）と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により層（b）／層（a）／層（b）の順序、又は層（a）／層（b）／層（a）の順序に支持体上に層（a）及び層（b）を形成する発明19のフ

ィルム（P-1 a）の製造方法を提供する。

発明28は、ポリカルボン酸系重合体（A）、多価金属化合物（B）、揮発性塩基（C）及び溶媒を含む混合物の溶液又は分散液を用いて、コーティング法によって支持体上に皮膜を形成する発明22のフィルム（P-2）の製造方法を提供する。

発明29は、発明28記載のフィルム（P-2-1）の製造方法において、ポリカルボン酸系重合体（A）の全てのカルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属化合物（B）と1.0化学当量以上の揮発性塩基（C）を用いる発明23記載のフィルム（P-2-1）の製造方法を提供する。

発明30は、発明請求項17のフィルム（P）を、相対湿度20%以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比（ $A_{1560}/A_{1700}$ ）を0.25以上とする発明1のフィルムの製造方法を提供する。

発明31は、発明18のフィルム（P-1）を、相対湿度20%以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比（ $A_{1560}/A_{1700}$ ）を0.25以上とする発明2のフィルムの製造方法を提供する。

発明32は、請求項19記載のフィルム（P-1 a）を、相対湿度20%以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比（ $A_{1560}/A_{1700}$ ）を0.25以上とする発明請求項3のフィルムの製造方法を提供する。

発明33は、発明22のフィルム（P-2）を、相対湿度20%以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比（ $A_{1560}/A_{1700}$ ）を0.25以上とする発明5のフィルムの製造方法を提供する。

発明34は、発明24の積層体を、相対湿度20%以上の雰囲気下に置き、該積層体の赤外線吸収スペクトルのピーク比（ $A_{1560}/A_{1700}$ ）を0.25以上とする発明14の積層体の製造方法を提供する。

発明35は、ポリカルボン酸系重合体（A）と溶媒からなる溶液又は分散液、

及び多価金属化合物 (B) と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により支持体上にポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有するフィルムを形成し、形成したフィルムを相対湿度 20 % 以上の雰囲気下に置くことを特徴とする請求項 2 記載のフィルムの製造方法を提供する。

発明 3 6 は、ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C) 及び溶媒を含む混合物の溶液又は分散液を用いて、コーティング法によって支持体上に皮膜を形成し、形成した皮膜を相対湿度 20 % 以上の雰囲気下に置くことを特徴とする請求項 5 記載のフィルムの製造方法を提供する。

発明 3 7 は、発明 1 7 ~ 2 3 のいずれかのフィルムからなる袋、シート、又は容器を提供する。

発明 3 8 は、発明 1 7 ~ 2 3 のいずれかのフィルムからなる加熱殺菌用包装材料を提供する。

発明 3 9 は、発明 2 4 の積層体からなる袋、シート、又は容器を提供する。

発明 4 0 は、発明 2 4 の積層体からなる加熱殺菌用包装材料を提供する。

発明 4 1 は、発明 1 ~ 1 3 のいずれかにフィルムからなる袋、シート、又は容器を提供する。

発明 4 2 は、発明 1 ~ 1 3 のいずれかにフィルムからなる加熱殺菌用包装材料を提供する。

発明 4 3 は、発明 1 4 ~ 1 6 のいずれかに積層体からなる袋、シート、又は容器を提供する。

発明 4 4 は、発明 1 4 ~ 1 6 のいずれかに積層体からなる加熱殺菌用包装材料を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳しく説明する。

第 1 群の発明は、ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を原料とするフィルムであって、該フィルムの赤外線スペクトルのピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  が 0.25 以上であるフィルム及び該フィルムを基材の少なくとも片側に配してなる積層体に係わる発明である。

第 2 群の発明は、ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を原料とするフィルムであって、該フィルムの赤外線スペクトルのピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  が 0.25 未満であるフィルム及び該フィルムを基材の少なくとも片側に配してなる積層体及びそれらの製造方法に係わる発明である。

第 3 群の発明は、第 1 群の発明のフィルム及び積層体の製造方法に関する発明である。

第 4 群の発明は、第 1 群の発明のフィルム及び積層体、第 2 群の発明のフィルム及び積層体の各用途に関する発明である。

第 1 群の発明 (以下、本発明という) に付いて説明する。

「ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を原料とするフィルム」とは、ポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) とが重ね合わされた層構成を有するフィルムと、ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) とを含む混合物から形成されたフィルムを含めた意味で用いられる。本発明のフィルム及び積層体は、特に高湿度雰囲気下においても酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれない耐水性を有し、酸及び/またはアルカリに易溶のフィルムである。

本発明のフィルムを構成する原料、それらの性状、及び望まれる条件は明細書の他の群の発明のフィルム、及び積層体の全てに共通して用いられる。

本発明で用いるポリカルボン酸系重合体 (A) は、既存のポリカルボン酸系

重合体を用いることができるが、既存のポリカルボン酸系重合体とは、分子内に2個以上のカルボキシ基を有する重合体の総称である。具体的には、重合性単量体として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸を用いた単独重合体、単量体成分として、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなり、それらの少なくとも2種の共重合体、また $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸と他のエチレン性不飽和単量体との共重合体、さらにアルギン酸、カルボキシメチルセルロース、ペクチンなどの分子内にカルボキシ基を有する酸性多糖類を例示することができる。これらのポリカルボン酸系重合体(A)は、それぞれ単独で、または少なくとも2種のポリカルボン酸系重合体(A)を混合して用いることができる。

ここで $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸等が代表的なものである。またそれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アルキルイタコネート類、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン等が代表的なものである。ポリカルボン酸系重合体(A)が $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニル等の飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体の場合には、さらにケン化することにより、飽和カルボン酸ビニルエステル部分をビニルアルコールに変換して使用することができる。

また、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体(A)が、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体である場合には、得られるフィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する

耐性の観点から、その共重合組成は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体組成が60モル%以上であることが好ましい。より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、最も好ましくは100モル%、即ち、ポリカルボン酸系重合体(A)が $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体であることが好ましい。さらにポリカルボン酸系重合体(A)が $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる重合体の場合には、その好適な具体例は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種の重合性単量体の重合によって得られる重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸から選ばれた少なくとも1種の重合性単量体の重合によって得られる重合体、共重合体、及び/またはこれらの混合物を用いることができる。より好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、及びそれらの混合物を用いることができる。ポリカルボン酸系重合体(A)が $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体の重合体以外の例えば、酸性多糖類の場合には、アルギン酸を好ましく用いることができる。

ポリカルボン酸系重合体(A)の数平均分子量については、特に限定されないが、フィルム形成性の観点で2,000~10,000,000,000の範囲であることが好ましく、さらには5,000~1,000,000,000であることが好ましい。

本発明のフィルムを構成する重合体として、ポリカルボン酸系重合体(A)以外にもフィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する耐性を損なわない範囲で他の重合体を混合して用いることが可能であるが、ポリカルボン酸系重合体(A)のみを単独で用いることが好ましい。



本発明のフィルムは、フィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する安定性の観点から、原料となるポリカルボン酸系重合体 (A) は、その単独のフィルム状成形物について、乾燥条件下 (30℃、相対湿度0%) で測定した酸素透過係数が、好ましくは  $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  以下、更に好ましくは  $500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  以下であり、最も好ましくは  $100 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  以下のものを使用する。

ここていう酸素透過係数は、例えば以下の方法で求めることができる。

ポリカルボン酸系重合体 (A) を水に溶解して10重量%の水溶液を調製する。次に調製した溶液をバーコーターを用いて、プラスチックからなる基材上にコーティング、乾燥することにより、厚さ  $1 \mu\text{m}$  のポリカルボン酸系重合体層が形成されたコーティングフィルムを作成する。得られたコーティングフィルムを乾燥したときの30℃、相対湿度0%における酸素透過度を測定する。こてでプラスチック基材として、その酸素透過度が既知の任意のプラスチックフィルムを用いる。そして、得られたポリカルボン酸系重合体 (A) のコーティングフィルムの酸素透過度が基材として用いたプラスチックフィルム単独の酸素透過度に対して、10分の1以下であれば、その酸素透過度の測定値が、ほぼポリカルボン酸系重合体 (A) の層単独の酸素透過度と見なすことができる。

また得られた値は、厚さ  $1 \mu\text{m}$  のポリカルボン酸系重合体 (A) の酸素透過度であるため、その値に  $1 \mu\text{m}$  を乗じることにより、酸素透過係数に変換することができる。また、酸素透過度の測定は、例えばModern Control社製酸素透過試験器OXTRANM2/20を用いて行うことができる。測定方法は、JIS K-7126、B法 (等圧法)、及びASTM D398 5-81に準拠し、測定値は、単位  $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$

で表記した。こてで (STP) は酸素の体積を規定するための標準条件 (0℃、1気圧) を意味する。

本発明で用いる多価金属化合物 (B) とは、金属イオンの価数が2以上の多価金属原子単体、及びその化合物である。多価金属の具体例としては、ベリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属、アルミニウム等を挙げることができる。多価金属化合物の具体例としては、前記、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、無機酸塩、その他、多価金属のアンモニウム錯体或多価金属の2～4級アミン錯体とそれら錯体の炭酸塩や有機酸塩等が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩等が挙げられる。無機酸塩としては、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等を挙げることができる。それ以外には多価金属のアルキルアルコキシド等を挙げることができる。

これらの多価金属化合物はそれぞれ単独で、また少なくとも2種の多価金属化合物を混合して用いることができる。それらの中でも、本発明で用いる多価金属化合物 (B) としては、本発明のフィルムのガスパリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性、及び製造性の観点で2価の金属化合物が好ましく用いられる。更に好ましくは、アルカリ土類金属、及びコバルト、ニッケル、銅、亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩やコバルト、ニッケル、銅、亜鉛のアンモニウム錯体とその錯体の炭酸塩を用いることができる。最も好ましくは、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、及び銅もしくは亜鉛のアンモニウム錯体とその錯体の炭酸塩を用いることができる。

また、本発明のフィルムのガスパリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐

性を損なわない範囲で、一価の金属からなる金属化合物、例えばポリカルボン酸系重合体の一価金属塩を混合して、又は含まれたまま用いることができる。一価の金属化合物の好ましい添加量は、前記本発明のフィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点で、ポリカルボン酸系重合体 (A) の、カルボキシ基に対して、0.2 化学当量以下である。一価の金属化合物は、部分的にポリカルボン酸系重合体の多価金属塩の分子中に含まれていてもよい。

多価金属化合物 (B) の形態は、特別限定されない。しかし後述するように、本発明のフィルム中では、多価金属化合物 (B) の一部、または全部がポリカルボン酸系重合体 (A) のカルボキシ基と塩を形成している。

従って、本発明のフィルム中にカルボン酸塩形成に関与しない多価金属化合物 (B) が存在する場合、または、フィルムがポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位からなる場合には、フィルムの透明性の観点で多価金属化合物 (B) は、粒状で、その粒径が小さい方が好ましい。また、後述する本発明のフィルムを作成するためのコーティング混合物を調製する上でも、調製時の効率化、及びより均一なコーティング混合物を得る観点で多価金属化合物は粒状で、その粒径は小さい方が好ましい。多価金属化合物の平均粒径としては、好ましくは 5  $\mu\text{m}$  以下、更に好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以下、最も好ましくは 0.1  $\mu\text{m}$  以下である。

本発明のフィルムにおいて、ポリカルボン酸系重合体 (A) の量に対する多価金属化合物 (B) の量は、フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点で、フィルムがポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有する場合は、互いに隣接する全ての層 (a) 及び層 (b) の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計 (A t) に対す

る多価金属化合物 (B) の合計 (B t) が 0.2 化学当量以上であること、即ち、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計 (A t) に対する多価金属化合物 (B) の合計 (B t) の化学当量が 0.2 以上であることが好ましい。また、フィルムがポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) を含む混合物からなる場合は、ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.2 化学当量以上の量の多価金属化合物 (B) を含むことが好ましい。多価金属化合物 (B) の量は、上記の両方のフィルムについて、更に好ましくは 0.5 化学当量以上、上記観点に加え、フィルムの成形性や透明性の観点から、0.8 化学当量以上、1.0 化学当量以下、最も好ましくは、1 化学当量以上 5 化学当量以下の範囲である。

ここで、前記の層 (a) と層 (b) が隣接した層構成をとる場合の「カルボキシ基の合計」、或いは、ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) を含む混合物からなるフィルムの場合の「全てのカルボキシ基」とは、反応に関与しなかったポリカルボン酸のカルボキシ基、及びポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とが反応して生成する (後述する) ポリカルボン酸の多価金属塩となるカルボキシ基を含めた意味で用いられている。これらのポリカルボン酸塩は、互いに隣接する層 (a)、層 (b) を一体としたフィルムの赤外線吸収スペクトルの測定により確認できる。ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) を含む混合物からなるフィルムについても、同様に、ポリカルボン酸のカルボキシ基、及びポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とが反応して生成するポリカルボン酸の多価金属塩となるカルボキシ基を含めた意味で用いられる。赤外線吸収スペクトルの測定により、ポリカルボン酸塩が生成していることが確認できる。

前記、化学当量は、例えば、以下のように求めることができる。ポリカルボン酸系重合体 (A) がポリアクリル酸で多価金属化合物 (B) が酸化マグネシ

ウムの場合を例に挙げて説明する。ポリアクリル酸の質量を100gとした場合、ポリアクリル酸の単量体単位の分子量は72で、単量体1分子当たり1個のカルボキシ基を有するため、ポリアクリル酸100g中のカルボキシ基の量は1.39molである。このときポリアクリル酸100gに対する1当量とは、1.39molを中和する塩基の量である。従って、ポリアクリル酸100gに対して、酸化マグネシウムを0.2当量混合する場合、0.278molのカルボキシ基を中和するだけの酸化マグネシウムを加えればよい。マグネシウムの価数は2価、酸化マグネシウムの分子量は40であるため、ポリアクリル酸100gに対する0.2当量の酸化マグネシウムとは、5.6g(0.139mol)である。

本発明のフィルムは、赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が0.25以上を有する。ここで、フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) は、ピーク高さの比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) であり、これについて説明する。

$A_{1560}$ は、カルボキシ基の塩 ( $\text{-COO}^-$ ) に帰属される  $1560\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の赤外線吸収スペクトルの吸収ピーク高さである。即ち、通常カルボン酸塩 ( $\text{-COO}^-$ ) に帰属される  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動は、 $1600\text{ cm}^{-1}$  ~  $1500\text{ cm}^{-1}$  の赤外光波数領域に  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。

また、 $A_{1700}$ は、前記  $A_{1560}$ とは分離独立した赤外線吸収ピークであり、カルボキシ基 ( $\text{-COOH}$ ) に帰属される  $1700\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動の赤外線吸収スペクトルのピーク高さである。即ち、通常、カルボキシ基 ( $\text{-COOH}$ ) に帰属される  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動は、 $1800\text{ cm}^{-1}$  ~  $1600\text{ cm}^{-1}$  の赤外光波数領域に  $1700\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。フィル

ムの吸光度は、フィルム中に存在する赤外活性を持つ化学種の量と比例関係にある。従って、赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) は、フィルム中で多価金属と塩を形成したカルボキシ基の塩 ( $\text{-COO}^-$ ) と遊離カルボキシ基 ( $\text{-COOH}$ ) の量比を表す尺度として代用することができる。

また、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体 (A) が  $\alpha$ 、 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸とその他のアルキルアクリレートやアルキルメタクリレート等、不飽和カルボン酸エステルとの共重合体の場合には、そのエステル結合 ( $\text{-COO-R}$  : Rはアルキル基) に帰属する  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動も、カルボキシ基同様、 $1800\text{ cm}^{-1}$  ~  $1600\text{ cm}^{-1}$  の赤外光波数領域に  $1730\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。従って、それら共重合体の赤外線吸収スペクトルのピークには、カルボン酸に由来するカルボキシ基、及びエステル結合に由来する二つの  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動が含まれる。ただしこの場合でも、ピーク高さの比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) をとることで、エステル結合に由来する吸収の影響を除くことができる。

さらに本発明のフィルムに、フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性を損なわない範囲で、一価の金属からなる金属化合物を混合して用いた場合には、カルボン酸の一価金属 ( $\text{-COO}^-$ ) に帰属される  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動は、 $1600\text{ cm}^{-1}$  ~  $1500\text{ cm}^{-1}$  の赤外光波数領域に  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。従って、この場合には、赤外線吸収ピーク中のカルボン酸の一価金属塩とカルボン酸多価金属塩に由来する二つの  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動が含まれる。このような場合にも、前記同様、ピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) は、カルボキシ基の多価金属塩 ( $\text{-COO}^-$ ) と遊離カルボキシ基 ( $\text{-COOH}$ ) の量比を表す尺度としてそのまま用いる。

ここで、本発明のフィルムにおける、赤外線吸収スペクトルのピーク比

$(A_{1560}/A_{1700})$  は、0.25以上であるが、フィルムのガスバリア性、及び高温水蒸気や熱水に対する耐性の観点から、ピーク比は1.0以上であることが好ましく、4.0以上であることが、更に好ましい。

赤外線吸収スペクトルのピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  から、下記の式(1)で定義したイオン化度を計算することができる。このイオン化度は、ポリカルボン酸系重合体(A)中の全ての、遊離カルボキシ基とカルボキシ基の塩の総数に対する、カルボン酸塩の数の割合であり、ピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  と比較して、より厳密な化学種の量比として求めることができる。

$$(\text{イオン化度}) = Y/X \quad \text{式(1)}$$

式中Xは、フィルム1g中のポリカルボン酸系重合体に含まれる全てのカルボニル炭素(カルボキシ基、及びカルボキシ基の塩に帰属する)のモル数、Yはフィルム1g中のポリカルボン酸系重合体に含まれるカルボキシ基の塩に帰属するカルボニル炭素のモル数

本発明のフィルムのイオン化度は、0.2以上の範囲が好ましい。イオン化度の定義上その上限値は1である。

本発明のフィルムのガスバリア性、高温水蒸気や熱水に対する安定性の観点でイオン化度は、0.5以上であることが更に好ましく、より好ましくは、0.8以上である。

後記のようにフィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  を測定することによりイオン化度は求められる。赤外線吸収スペクトルの測定は、例えばPERKIN-ELMER社製FT-IR2000を用いて行うことができる。

具体的には、試料フィルムの赤外線吸収スペクトルを透過法、ATR法(減衰全反射法)、KBrペレット法、拡散反射法、光音響法(PAS法)等で測定

し、前記両吸収スペクトルのピーク高さ(極大吸収波数における)又はピーク面積を計測し、両者の比を求めることができる。赤外線吸収スペクトルの測定は、簡便性の観点から透過法、及びATR法が好ましい。

イオン化度との対応を見るには、予め作成した検量線を用いてフィルムのイオン化度を計算することができる。

ここで用いる検量線は以下の手順で作成する。ポリカルボン酸系重合体を予め既知量の水酸化ナトリウムで中和し、例えば基材上に塗工することにより、コーティングフィルム状の標準サンプルを作成する。こうして作成した、標準サンプル中のカルボキシ基  $(-\text{COOH})$  及びカルボキシ基の塩  $(-\text{COO}^-\text{Na}^+)$  に帰属するカルボニル炭素の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動は、赤外線吸収スペクトルを測定することにより分離検出することができる。そこで両吸収ピークの極大吸収波数における吸光度比(ピークの高さの比)を求める。ここでは、ポリカルボン酸系重合体を予め既知量の水酸化ナトリウムで中和しているため、重合体中のカルボキシ基  $(-\text{COOH})$  及びカルボキシ基の塩  $(-\text{COO}^-\text{Na}^+)$  のモル比(数の比)は既知である。従って、先ず水酸化ナトリウムの量を変えて数種の標準サンプルを調製し、赤外線吸収スペクトルを測定する。次に前記の吸光度比と既知のモル比との関係を回帰分析することにより検量線を作成することができる。その検量線を用いることにより、未知試料の赤外線吸収スペクトル測定結果から、試料中のカルボキシ基  $(-\text{COOH})$  及びカルボキシ基の塩  $(-\text{COO}^-)$  のモル比が求まる。その結果から、全てのカルボキシ基のカルボニル炭素(カルボキシ基、及びカルボキシ基の塩に帰属する)の総数に対する、カルボキシ基の塩に帰属するカルボニル炭素数の比(イオン化度)を求めることができる。なお、赤外線吸収スペクトルは、カルボキシ基の化学構造に由来し、塩の金属種に依る影響は殆ど受けない。

代表的な赤外線吸収スペクトルのピーク比の測定条件例としては、支持体上に形成されたフィルムの場合は、支持体が光を通さない場合は、フィルムを支持体から分離して測定する。基材とフィルムが一体の積層体で基材が $A_{1560}$ 及び $A_{1700}$ の付近に吸収を持たない材料である場合は、積層体のまま、測定するとよい。また、基材が波数 $1560\text{ cm}^{-1}$ 、及び $1700\text{ cm}^{-1}$ の付近に吸収を持つ場合は、基材からフィルムを分離して測定するとよい。層(b)/層(a)/層(b)或いは、層(a)/層(b)タイプのフィルムの場合は、積層された状態のまま測定し、得られるスペクトルからフィルム全体としてのピーク比を求める。ATR法、ATR結晶法としてはKRS-5 (Thallium Bromide-Iodide)を用い、入射角 $45^\circ$ 、分解能 $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数30回での測定を挙げることができる。FT-IRを用いた赤外線吸収スペクトル測定法については、例えば田隅三生 編者、「FT-IRの基礎と実際」を参照することができる。

本発明のフィルムのガスバリア性を表す指標としての酸素透過度(30℃、相対湿度80%の条件下)を用いている。また、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体(A)の性状として、乾燥したときの酸素透過係数(30℃、相対湿度0%)を用いている。互いに異なる目的で酸素透過度を用いているため、それらの違いについて以下に説明する。

本発明のフィルムは、高湿度条件下でも優れたガスバリア性を有することから、高湿度条件下における酸素透過度でフィルムのガスバリア性を表現している。特に断りの無い限り、温度30℃、相対湿度80%における酸素透過度を用い、測定条件を明記している。

一方、本発明者らは、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体(A)が特定の要件を満たしている時に、高湿度下でも酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、高温水蒸気、及び熱水に対する耐水性を有する、酸、及び/またはアル

カリに易溶性のフィルムが得られることを見出した。

その要件とは、該ポリカルボン酸系重合体(A)単独から形成されるフィルムの乾燥条件下、温度30℃、相対湿度0%における酸素透過係数が特定値以下であることを云う。ここでいう酸素透過係数とは、酸素透過度の測定値にフィルム厚さを乗じたもので、フィルム厚さに依らないポリカルボン酸系重合体(A)固有の酸素ガスバリア性を表す値である。

ここで酸素透過度の測定条件として乾燥状態を用いている理由は、ポリカルボン酸系重合体(A)単独から形成されるフィルムの酸素透過度が相対湿度の影響で変化するからである(前記、特開平06-220221号公報)。乾燥状態とは、試料を相対湿度0%の条件で乾燥したことを云う。そうすることにより、本発明で用いるポリカルボン酸系重合体(A)の固有値を表すことができる。重合体のガス透過係数には、重合体の分子構造や物理的状态、ガスの種類や測定雰囲気等が影響を与える。従って、ガスの種類、測定雰囲気、及び重合体フィルムの調製法を限定することにより、ガス透過係数を重合体の構造を反映する変数として採用することができる。

重合体の分子構造とガス透過係数の関係については、ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, VOL. 2, p. 177 (1985), John Wiley & Sons, Inc. を参照することができる。

また、本発明のフィルムは、中性の水に対しては不溶であるが、酸、及び/またはアルカリに対して易溶性である。このことは本発明のフィルムを支持体の上に配した積層体等を廃棄する際、支持体から、容易に本発明のフィルムを分離回収、さらには再利用することを可能にする。また、本発明のフィルムが外部に露出しないようにして形成された積層フィルムにおいても、特定の条件で酸またはアルカリによる処理を行うことにより、積層フィルム中の本発明を

構成するフィルムの部分で積層フィルムを剥離、分離することができる。

本発明で云う、酸、及び／アルカリに対する易溶性は、JIS K 7111

4（プラスチックの耐薬品性試験方法）に準拠して評価することができる。

本発明では、本発明のフィルムの形態に合わせて、JIS K 7114に改良を加えた方法により、フィルムの酸、及び／アルカリに対する易溶性を評価する。

以下に本発明で用いたフィルムの酸、及び／アルカリに対する易溶性を評価方法を説明する。評価試料は本発明のフィルムが基材（酸、アルカリに不溶な基材）上に形成された積層体を用いる。10cm×10cmの大きさの試料片を切り取り、溶解性評価の試験液50mlに室温で24時間浸漬する。試験液は、酸性試験液として1N塩酸水溶液、アルカリ性試験液として1N水酸化ナトリウム水溶液、さらに中性の試験液として蒸留水を用いる。先ず浸漬前後、本発明のフィルム面を蒸留水で洗浄、乾燥させて赤外線吸収スペクトルをATR法で測定する。赤外線吸収スペクトルの測定方法は、前記のピーク比（ $A_{1560}/A_{1700}$ ）の測定方法に準じる。

本発明のフィルムは、フィルム中にカルボキシ基、及びカルボキシ基の塩を有するため、ATR法を用いた赤外線吸収スペクトル測定によって、基材上のフィルムの存在を同定することができる。そこで、先ず浸漬処理前後の試料表面の赤外線吸収スペクトルを測定、比較することにより基材上のフィルム存在の有無を確認する。次にフィルムの剥離等により、試験液中に遊離したフィルム片の有無を目視確認する。溶解性の表記は、赤外線吸収スペクトルから、浸漬後の基材表面にコーティングフィルムが検出されず、かつ浸漬液中に遊離したフィルム片も目視確認できない場合のみ、溶解と表記する。それ以外は不溶と表記する。溶解の場合が本発明で云う易溶性である。

本発明のフィルムは、高湿度下においても酸素等のガスバリア性に優れたフィルム、及び積層体である。従って、本発明のフィルムの30℃、相対湿度80%において測定した酸素透過度は、本発明のフィルムを構成するポリカルボン酸系重合体（A）の30℃、相対湿度0%の乾燥条件下における酸素透過係数と同等、もしくはそれ以下であることが好ましい。すなわち第1群の発明のフィルムの30℃、相対湿度80%における酸素透過係数は、好ましくは、 $1000\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、より好ましくは、 $500\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、さらに好ましくは $100\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である。酸素透過係数が前記の値を有するフィルムであれば、ガスバリア材用フィルムとして好適に用いられる。

本発明のフィルムの厚さは、特に限定されないが、フィルム形成時の成形性、フィルムのハンドリング性の観点で、 $0.001\mu\text{m}$ から $1\text{mm}$ の範囲であることが好ましい、更に好ましくは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の内、フィルムを支持体（又は基材）の少なくとも片方の側に配したる積層体について説明する。本発明のフィルムの製造時に用いる支持体が、フィルムと一体となり、そのまま積層体として用いられる場合は、支持体を基材と云うこともある。本発明の積層体は、フィルムを薄膜状に成形する成形性の確保、薄膜状に成形された本発明のフィルムの支持、及び基材に対するガスバリア性の付与等を目的としている。支持体の材料としては特に制限はなく、金属類、ガラス類、紙類、プラスチック類等が使用可能である。本来ガスが透過しない金属、ガラス等においてもその欠陥部分のガスバリア性を補償する目

的で支持体としての使用が可能である。支持体の形態については、特に限定はないが、フィルム状、シート状、ボトル、カップ、トレー等の容器の形態が挙げられる。

支持体の構成がプラスチック類である場合、その種類は特に限定されないが、具体的には、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン系重合体やそれらの共重合体、及びその酸変性物、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール等の酢酸ビニル系共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの芳香族ポリエステル系重合体やその共重合体、ポリε-カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレートなどの脂肪族ポリエステル系重合体やその共重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6,6共重合体、ナイロン6,12共重合体、メタキシレンアジバミド・ナイロン6共重合体などのポリアミド系重合体やその共重合体、ポリエチレングリコール、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサ이드などのポリエーテル系重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等の塩素系、及びフッ素系重合体やその共重合体、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどのアクリル系重合体やその共重合体、ポリイミド系重合体やその共重合体、その他塗料用に用いるアルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂、さらに、セルロース、澱粉、プルラン、キチン、キトサン、グルコマンナン、アガロース、ゼラチンなどの天然高分子

化合物などを用いることができる。それらプラスチック類からなる、未延伸シート、延伸シート、未延伸フィルム、延伸フィルム、及びボトルやカップ、トレー、袋などの容器等を支持体として用いることができる。

また、前記、プラスチック類からなるシート、フィルムや容器などの表面上に酸化珪素、酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化珪素などの無機化合物、金属化合物からなる薄膜が蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーディング法により形成されたものを支持体として用いることができる。一般的にこれら、無機化合物、金属化合物からなる薄膜は、ガスバリア性の付与を目的に用いられる。しかしその使用環境、例えば、高温水蒸気の影響や熱水の影響などによっては、薄膜中にピンホールやクラックが発生し、ガスバリア性が損なわれることがある。そこで本発明のフィルムをこれら基材に積層し、ガスバリア材用積層体として用いられる。

ポリカルボン酸系重合体(A)からなる層(a)と多価金属化合物(B)からなる層(b)が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有する本発明のフィルム、及びその一つの実施態様である層(a)と層(b)が、層(b)/層(a)/層(b)の順序、又は層(a)/層(b)/層(a)の順序に隣接した層構成単位を少なくとも1単位有するフィルム、並びにポリカルボン酸系重合体(A)、多価金属化合物(B)を含む混合物からなるフィルムは、フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 $(A_{1560}/A_{1700})$ が、0.25以上である。

例えば、支持体上にポリカルボン酸系重合体(A)からなる層(a)と多価金属化合物(B)からなる層(b)の少なくとも隣接した1対を有するフィルムを形成させ、一定条件で処理し、支持体から剥がしたフィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 $(A_{1560}/A_{1700})$ は、0.25以上である。

ここで、フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 $(A_{1560}/A_{1700})$ が、





接する少なくとも1枚の層(a)、層(b)を支持体に配して積層体とする場合の支持体を基材と云うこともある。これらのフィルムは、赤外線吸収スペクトルのピーク比( $A_{1560}/A_{1700}$ )は、0.25未満である。

しかし、これらのフィルムはポリカルボン酸系重合体の多価金属化合物塩の生成割合が低い状態のものである。自然雰囲気には、或いはフィルム製造過程の乾燥操作中に赤外線吸収スペクトルのピーク比( $A_{1560}/A_{1700}$ )が0.25以上になることもある。

これらのフィルムの形成方法をフィルム(P-1)の具体的な形成方法を例として説明する。他のフィルムについても本説明が適用できる。フィルム(P-1)を得るためのコーティング法(塗工法)とは、ポリカルボン酸系重合体(A)と溶媒からなる塗工液を支持体上又は基材に塗工し、溶媒を蒸発乾燥し、多価金属化合物(B)と溶媒からなる溶液又は分散液(塗工液)をその上に塗工し溶媒を蒸発させることにより隣接した層(a)、層(b)を形成する方法である。また、ポリカルボン酸系重合体(A)については、その単量体からなる塗工液を支持体上に塗工して、紫外線や電子線によって重合し、層(a)を形成する方法や単量体を支持体上に蒸着すると同時に電子線などで重合することにより層(a)を形成する方法もコーティング法に含まれる。また多価金属化合物(B)の場合は、支持体上に蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの気相コーティング法を用いて多価金属化合物(B)からなる層(b)を形成させる方法もコーティング法に含まれる。

ポリカルボン酸系重合体(A)、または多価金属化合物(B)と溶媒からなる塗工液を支持体上に塗工する場合には、ディッピング法やスプレー、及びコーター、印刷機を用いる。コーター、印刷機の種類、塗工方式としては、ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラビア方式、オフ

セットグラビア方式などのグラビアコーター、リバースロールコーター、マイクログラビアコーター、エアナイフコーター、ディップコーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーター等を用いることができる。

ポリカルボン酸系重合体(A)と溶媒からなる溶液又は分散液、または多価金属化合物(B)と溶媒からなる溶液又は分散液からなる塗工液を支持体上に塗工後、溶媒を蒸発、乾燥させる方法は特に限定されない。自然乾燥による方法や、所定の温度に設定したオーブン中で乾燥させる方法、前記コーター付属の乾燥機、例えばアーチドライアー、フローティングドライアー、ドラムドライアー、赤外線ドライアーなどを用いることができる。乾燥の条件は、支持体、及びポリカルボン酸系重合体(A)からなる層(a)、及び多価金属化合物(B)からなる層(b)が熱による損傷を受けない範囲で任意に選択できる。

ポリカルボン酸系重合体(A)と溶媒からなる溶液又は分散液、または多価金属化合物(B)と溶媒からなる塗工液を支持体上に塗工する順序は、限定されない。少なくとも1層の層(a)と少なくとも1層の層(b)が支持体上に互いに隣接して形成されていればよいが、層(a)と層(b)の隣接した層構成単位を少なくとも1単位有する層構成であることが、ガスバリア性効果の発現の観点から好ましい。支持体上に形成された層(a)、及び層(b)の厚さの合計は、特に限定されないが、0.001 $\mu\text{m}$ から1mmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、0.01 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、0.1 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ の範囲である。また、塗工液中のポリカルボン酸系重合体(A)、または多価金属化合物(B)の含有量やそれぞれのコーティング液の塗布量を適宜調整することにより、層(a)と層(b)が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有するフィルム(P-1)を得ることができる。

また、層(a)と層(b)が、層(b)/層(a)/層(b)の順序、又は

層 (a) / 層 (b) / 層 (a) の順序に支持体上に形成されたフィルム (P-1a) もフィルム (P-1) と同様な方法で得ることができる。

互いに隣接する全ての層 (a) 及び層 (b) の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計 (A t) に対する多価金属化合物 (B) の合計 (B t) の化学当量が 0.2 以上であることが好ましい。

ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる塗工液は、ポリカルボン酸系重合体 (A) を溶媒に溶解、または分散させることにより調製することができる。ここで用いる溶媒は、ポリカルボン酸系重合体 (A) を均一に溶解、または分散できるものであれば特に限定はされない。溶媒の具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを挙げることができる。ポリカルボン酸系重合体 (A) は、水溶液中では、容易に多価金属化合物 (B) と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。従って、多価金属化合物 (B) からなる層 (b) 上にポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる塗工液を塗工するような場合には、溶媒が水であると塗工時にポリカルボン系重合体 (A) が多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。そこで溶媒は、水以外の非水系溶媒、または非水系溶媒と水との混合溶媒を用いることが好ましい。ここで非水系溶媒とは水以外の溶媒を意味する。層 (a)、或いは層 (b) を基材に塗工し、乾燥した後、次の層 (a)、又は層 (b) を塗工することも好ましい。

ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる塗工液中のポリカルボン酸系重合体 (A) の含有量は特に限定されないが、コーティング適性の観点では、0.1 重量%~50 重量%の範囲であることが好ましい。またポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒以外にも、フィルム (P-1) から最終的に得られる本

発明のフィルムのガスバリア性を損なわない範囲で、他の重合体、柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、粘着剤やモノロナイト等に代表される無機層状化合物等を適宜添加することができる。その添加量は添加剤の総量として、ポリカルボン酸系重合体 (A) 含有量の 1 重量%以下であることが好ましい。

また、前記同様、フィルム (P-1) から最終的に得られる本発明のガスバリア性積層体のガスバリア性を損なわない範囲で一価の金属化合物を塗工液に添加して用いることができる。また、一価の金属化合物が塗工液に含まれていてもよい。

多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液は、多価金属化合物 (B) を溶媒に溶解、または分散させることにより調製することができる。ここで用いる溶媒は、多価金属化合物 (B) を均一に溶解、または分散できるものであれば特に限定はされない。溶媒の具体例としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。前記したように、ポリカルボン系重合体 (A) は、水溶液中では、容易に多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。従って、ポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) 上に多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液を塗工するような場合には、溶媒が水であると塗工時にポリカルボン系重合体 (A) が多価金属化合物と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。そこで溶媒は、水以外の非水系溶媒、または非水系溶媒と水との混合溶媒を用いることが好ましい。ここで非水系溶媒とは水以外の溶媒を意味する。

多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液には、多価金属化合物 (B) と溶媒以外に、樹脂、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、膜形成剤、アンチブロッキング剤、粘着剤等を適宜添加することができる。特に多価金属化合物の分散性、塗工性を向上させる目的で、用いた溶媒系に可溶な樹脂を混合して用いることが好ましい。樹脂の好適な例としては、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの塗料用に用いる樹脂を挙げることができる。また、コーティング液中の多価金属化合物 (B) と樹脂の構成比は適宜選択可能であるが、コーティング液中の多価金属化合物、樹脂、その他の添加剤の総量は、コーティング適性の観点から、1 重量%～50 重量%の範囲であることが好ましい。

支持体 (又は基材) 上にポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、または多価金属化合物 (B) と溶媒からなるコーティング液を塗工する際には、層 (a)、または層 (b) と支持体との接着性を向上させる目的で、予め接着剤を支持体表面に塗工することができる。ここで接着剤の種類は特に限定されないが、具体的な例としては、ドライラミネート用やアンカーコート用、プライマー用として用いられている溶媒に可溶な、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などを例示することができる。

ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) を含む混合物からなるフィルム (P-2) は、好ましくはポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C) 及び溶剤を含む混合物の溶液又は分散液を用いてコーティングして形成する。また、他の実施態様として、ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.2 化学当量以上の量の多価金

属化合物 (B) と 1.0 化学当量以上の揮発性塩基 (C) 及び溶媒として、例えば水からなる混合物を支持体の少なくとも片方の側に塗工することにより形成されるフィルム (P-2-1) がある。フィルム (P-2)、及び (P-2-1) は、フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) は 0.25 未満である。

ポリカルボン酸系重合体 (A) と、多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C)、及び溶媒として水からなる混合物の塗工方法については、前記フィルム (P-1) の説明によって示したポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、または多価金属化合物 (B) と溶媒からなる塗工液の塗工方法が適用できる。

ここで揮発性塩基 (C) とは、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルフォリン、エタノールアミンが挙げられる。ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) は水溶液中では、容易に反応し、不均一な沈殿を形成することがあるため、ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) と溶媒として水からなる、均一な混合物を得るために、揮発性塩基を混合する。均一な混合物の分散液、または溶液を得るために必要な揮発性塩基 (C) の量はポリカルボン酸系重合体 (A) 中のカルボキシ基に対して 1 化学当量以上が好ましい。しかし多価金属化合物がコバルト、ニッケル、銅、亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩であるような場合には、1 化学当量以上の揮発性塩基 (C) を加えることにより、それら金属が揮発性塩基 (C) と錯体を形成し、ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) と揮発性塩基 (C)、及び溶媒として水からなる透明、均一な溶液が得られる。揮発性塩基 (C) の好適な添加量は、ポリカルボン酸系重合体 (A) 中の全てのカルボキシ基に対して、1.0 化学当量以上、1.0 化学当量以下であることが更に好ましい。揮発性塩基 (C) としては、アンモニアが好ましく用いられる。

ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) と揮発性塩基 (C)、及び溶媒として水からなる混合物は、水にポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、及び揮発性塩基 (C) を順次溶解することにより調製できる。溶解させる順序は問わない。該混合物からなる塗工液中のポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) の含有量は、コーティング適性の観点で、0.1 重量%～50 重量%の範囲であることが好ましい。またポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C) 及び溶媒以外にも、前記フィルム (P-2) 及び (P-2-1) から最終的に得られる本発明のフィルム及び積層体のガスバリア性を損なわない範囲で、他の重合体、水以外の溶媒、一価の金属化合物、柔軟剤、安定剤、アンチプロッキング剤、粘着剤、モンモリロナイトなどに代表される無機層状化合物等を適宜添加することができ

る。

ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) と揮発性塩基 (C)、及び溶媒として水からなる混合物を支持体上に塗工、乾燥することにより、前記フィルム (P-2) が得られる。支持体上のポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) と揮発性塩基 (C) からなる層中で、多価金属化合物は、粒子状、分子状、ポリカルボン酸系重合体 (A) との金属塩、及びポリカルボン酸との金属錯体として存在する。ここで金属錯体とは、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛と揮発性塩基との錯体を意味する。具体的金属錯体としては、亜鉛や銅のデトラアンモニウム錯体を例示することができる。得られたポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) 及び揮発性塩基 (C) からなる層の厚さは、特に限定されないが、0.001  $\mu\text{m}$  から 1 mm の範囲であることが好ましい、更に好ましくは、0.01  $\mu\text{m}$  ～ 100  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは、0.1  $\mu\text{m}$  ～ 10  $\mu\text{m}$  の範囲である。

このようにして得られる赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が 0.25 未満のフィルム及び積層体は、室温の大气中に保存しておくことでピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が 0.25 以上のフィルムとなり、ガスバリア性が改善される。

第 3 群の発明 (以下、本発明と云う) は、前記第 1 群の発明のフィルム及び積層体の製造方法に関する発明である。本発明は、第 2 群の発明のフィルム (P-1) 又はフィルム (P-2) を形成した後、フィルム (P-1)、又はフィルム (P-2) を相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置くことにより、層中のポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) との反応、或いは層 (a) と層 (b) 中のポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) との反応を促進せしめ、ポリカルボン酸系重合体 (A) の多価金属塩を形成させることにより赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が 0.25 以上の第 1 群の発明のフィルムを製造する方法を提供する。また、本発明は、ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる溶液又は分散液、及び多価金属化合物 (B) と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により支持体上にポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成を少なくとも 1 単位有するフィルムを形成し、これを相対湿度 20% の雰囲気下に置くことにより赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が 0.25 以上の第 1 群の発明のフィルムを製造する方法を提供する。

更に、第 1 群の発明のフィルムを製造する方法を提供する。特に、後二者の製ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C) 及び溶媒を含む混合物の溶液又は分散液を用いて、コーティング法によって支持体上に皮膜を形成し、形成した皮膜を相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置くことにより、赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が 0.25 以

上の造方法は、ピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  が0.25未満のフィルムが関与せず、ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、及び多価金属化合物 (B) と溶媒、或いは (A)、(B)、及び (C) と溶媒を含む混合物の溶液を原料として、支持体への塗工、相対湿度20%以上の雰囲気下に置くことにより、赤外線吸収スペクトルのピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  が0.25以上の第1群の発明のフィルムを得ることができ、原料から一貫した製造を行う場合に好適に用いられる。

前記のように、ポリカルボン酸系重合体 (A) は、水溶液中では、容易に多価金属化合物 (B) と反応し、不均一な沈殿を生成することがある。また一旦、形成した沈殿から、フィルムを成形することは困難である。ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) からなる均一なフィルムを形成するためには、まず、第2群の発明で説明した方法で、フィルム (P-1)、及びフィルム (P-2) を形成する。フィルム (P-1) では、支持体上に、ポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が接するようにして形成されている。またフィルム (P-2) では、支持体上にポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を含む混合物からなる均一な層が形成されている。前記のように、これらフィルム (P-1) 又はフィルム (P-2) を好ましくは相対湿度20%以上、更に好ましくは相対湿度40~100%、温度5~200℃、1秒間~10日間、最も好ましくは相対湿度60~100%、温度20~150℃の雰囲気下に1秒~5日間置くことにより、フィルム (P-1) 又はフィルム (P-2) に含まれるポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) が反応し、赤外線吸収スペクトルのピーク比  $(A_{1560}/A_{1700})$  が0.25以上の第1群の発明のフィルムを与える。第1群の発明の積層体は、支持体として用いられる材料の中から適宜選択された基材の少なくとも片面に配してなるフィルム (P-1)、(P-1a)、

これらの実施態様であるフィルム (P-1-1)、(P-1a-1)、或いはフィルム (P-2)、(P-2-1) を、好ましくは相対湿度20%以上、更に好ましくは相対湿度40~100%、温度5~200℃、1秒間~10日間、最も好ましくは相対湿度60~100%、温度20~150℃の雰囲気下に1秒間~5日間置くことにより得ることができる。

フィルム (P-1) 又はフィルム (P-2)、或いはポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒、及び多価金属化合物 (B) と溶媒、或いは、前記 (A)、(B)、及び揮発性塩基 (C) と溶媒を含む混合物の溶液を塗工したフィルム或いは皮膜を相対湿度20%以上の雰囲気下に置くとは、全圧、水蒸気圧、温度をコントロールした雰囲気下の気相、または液相にフィルム (P-1) 又はフィルム (P-2) を一定時間置くこと (放置) である。各条件の好適な範囲は、全圧が好ましくは、0.001MPa (0.01atm) ~1000MPa (10000atm)、より好ましくは、0.1MPa (1atm) ~10MPa (1000atm)、さらに好ましくは、0.1MPa (1atm) ~1MPa (10atm) の範囲である。前記した全圧の範囲内で、水蒸気圧については、好ましくは、0.001MPa (0.01atm) ~100MPa (1000atm)、より好ましくは、0.002MPa (0.02atm) ~10MPa (100atm)、さらに好ましくは、0.01MPa (0.1atm) ~1MPa (10atm) の範囲である。

温度は、好ましくは、5℃~200℃、より好ましくは、20℃~150℃、さらに好ましくは、30℃~130℃の範囲である。

放置時間は、放置雰囲気によっても異なるため、特に制限されない、例えば、一例として、温度100℃、全圧0.1MPa、水蒸気圧0.1MPa条件 (これは100℃の沸騰水中に浸漬する場合に相当する。) では、約10秒である。またもう一つの例としては、温度30℃で、全圧0.1MPa、水蒸気圧0.034MPa (これは、30℃、大気圧下、相対湿度80%の気相中で放置す

る場合に相当する)では約24時間である。以上のような条件を例示できる。

液相での放置とは、例えば、温度、及び全圧をコントロールした水の中に浸漬することを意味するが、この場合水に可溶な、無機塩類や、メチルアルコール、エチルアルコール、グリセリンなどのアルコール類、ジメチルスルフォキシドやジメチルフォルムアミドなどの極性溶媒を混合することにより、水の蒸気圧を調整することができる。

前記放置操作の具体例は、全圧、水蒸気圧、温度をコントロールした空間(例えば恒温恒湿槽や圧力釜)の中にフィルム(P-1)、又はフィルム(P-2)で代表される第2群の発明に係わるフィルム、及び積層体、或いは、ポリカルボン酸系重合体(A)と溶媒、及び多価金属化合物(B)と溶媒、或いは(A)、(B)、及び揮発性塩基(C)と溶媒を含む混合物の溶液を塗工したフィルム或いは皮膜を入れて一定の時間放置するバッチ式方法や、該空間の中でこれらのフィルム、皮膜を連続的に通過させる方法や、特定の条件に調製した水中を連続的に通過させる方法などが挙げられる。またこれらのフィルム、又は皮膜に對して、温度、圧力をコントロールした、水蒸気や水を吹き付ける等の方法も挙げることができる。これらの放置によりフィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比( $A_{1560}/A_{1700}$ )が0.25以上である第1群の発明のフィルム、及び積層体が製造できる。これらのフィルム、及び積層体は、好ましくは30℃、相対湿度80%における酸素透過係数が $1000\text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\mu\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa})$ 以下のガスバリア性を有するフィルムとなる。

これらのガスバリア性を有するフィルム及び積層体は、支持体の他に、更に他の層を積層した積層体であってもよい。積層体は、第2群の発明に属するフィルムに任意の層を積層し、前記の相対湿度雰囲気下に放置することにより製造

することができる。任意の層の構成は、特に制限されないが、具体的には本発明の積層体で説明した支持体として用いることが可能な構成から選択することができる。例えば、多層フィルムやシートへの強度付与、シール性やシール時の易開封性付与、意匠性付与、光遮断性付与、防湿性付与等の目的に併せて、1種以上の層を積層することができる。積層方法は、積層材料をコーティングによって積層する方法やフィルム状、またはシート状の積層材料を接着剤を介して、または介さずして、公知のラミネート法により、積層する方法が挙げられる。具体的なラミネート方法とは、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、押し出しラミネート法が挙げられる。

第2群の発明に属するフィルムは、コーティング法によって形成するため、フィルムを製造する場合は、第2群の発明に属するフィルム(以下、フィルム(P)と云う)の製造過程で、連続的なコーティング法を用い、さらに連続して、コーティングや印刷、ラミネート等の積層工程を行い、フィルム(P)を前記の相対湿度雰囲気下に放置することにより、一貫して、フィルム(P)の製造を製造することができる。工業的な生産性の観点からは、フィルム(P)の製造と赤外線吸収スペクトルのピーク比が0.25以上のフィルム及び積層体の製造を連続して行う方法が好ましく採用できる。ポリカルボン酸系重合体(A)と溶媒、及び多価金属化合物(B)と溶媒、或いは(A)、(B)、及び揮発性塩基(C)と溶媒を含む混合物の溶液を塗工したフィルム或いは皮膜では、塗工から前記の相対湿度雰囲気下に放置することを一貫して行い、前駆体としてのフィルム(P)を意識することが無いので、製造工程の簡略化、生産性の点から好ましい製造方法である。

第4群の発明は、前記第1群の発明のフィルム、及び第2群の発明のフィルムの用途に関する発明(以下、本発明と云う)である。

第1群の発明に係わるフィルムは、高温度、高湿度に耐性を有し、優れたガスバリア性を有することから袋、シート、又は容器に成形して用いることもあり、また、このフィルムは加熱殺菌用包装材として用いることもある。

また、第2群の発明に係わるフィルムは、それ自体袋、シート、又は容器に成形して用いられ、被包装物が包装された後、前記の相対湿度20%以上の雰囲気下に放置することにより赤外線吸収スペクトルのピーク比が0.25以上のフィルムとなり、ガスバリア性を有する特徴を有する。また、これを加熱殺菌用包装材として用いると、被包装物の加熱殺菌と同時に包装材自体もポリカルボン酸塩の生成が進行し、ガスバリア性の優れた包装材へと変化する特徴を有する。

第1群の発明のフィルム、及び積層体は、ガスバリア材用包材として、また加熱殺菌用として用いられる。包装体の具体的な形状としては、平パウチ、スタンディングパウチ、ノズル付きパウチ、ピロー袋、ガゼット袋、砲弾型包装袋等の形状が挙げられ、積層体フィルムの材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、意匠性等を付与して用いることができる。包装容器の具体的な形状は、ボトル、トレイ、カップ、チューブやそれら容器の蓋材、口部シール材等が挙げられ、これについても積層材料構成を任意に選択することにより、易開封性、易引裂性、収縮性、電子レンジ適性、紫外線遮断性、意匠性等を付与して用いることができる。

本発明のフィルム、積層体、ガスバリア材用フィルム、及びガスバリア材用積層体、それからなる包装容器は、酸素等の影響により、劣化を受けやすい食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。

さらに長期にわたり安定したガスバリア性能が必要で、かつポイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用すること

とができる。ポイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の具体例としては、例えばカレーやシチュー、パスタソースなどの調味食品、中華料理の素などの合わせ調味料、ベビーフード、米飯、おかゆ、オーブントースター及び電子レンジ用調理済み食品、スープ類、デザート類、農畜産加工品など、農産加工品については、じゃがいも、サツマイモ、トウモロコシ、栗、豆類等の穀物やアスパラガス、ブロッコリー、キャベツ、タケノコ、トマトなどの野菜類、大根、人参、山芋、ゴボウ、レンコンなどの根菜類、キノコ類、リンゴやパイナップルなどの果物類などレトルトやポイル殺菌処理をかねて加熱調理を行うような食品が挙げられる。畜産加工品としては、ソーセージやハムなどが挙げられる。

第2群の発明に係わるフィルムも、相対湿度20%以上の雰囲気下に置く処理を行うことにより、第1群の発明のフィルムと同じ用途に使用される。

また一方でこれらのフィルムは、特定の条件下、酸、またはアルカリに対する易溶解性を有し、廃棄時において分離回収を容易に行うことが可能な易廃棄性を併せ持つことから、上記した用途の中でも、特に包装材料の分離回収が必要な分野において好適に使用することができる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下評価方法について説明する。

##### 1. 赤外線吸収スペクトルのピーク比 $A_{1560}/A_{1700}$ （イオン化度の測定方法）

本実施例では前記した方法の内、ATR法でフィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク高さの比からピーク比 $A_{1560}/A_{1700}$ を測定し、イオン化度も求めた。

##### 2. 酸素透過度の測定方法

フィルムの酸素透過度は、Modern Contorol社製酸素透過試験器OXT RAN<sup>®</sup>2/20を用いて、温度30℃、相対湿度80%の条件下で測定した。測定方法

は、J I S K-7126、B法（等圧法）、及びASTM D3985-81に準拠し、測定値は、単位cm<sup>3</sup>（STP）／（m<sup>2</sup>・day・MPa）で表記した。ここで（STP）は酸素の体積を規定するための標準条件（0℃、1気圧）を意味する。また、測定した酸素透過度（フィルム）の厚さを乗じること、酸素透過係数に換算して、酸素透過度とともに併記した。

3. フィルムの酸、アルカリに対する溶解性評価方法

前記した方法で本発明、及び比較例のフィルムの酸、アルカリ、及び中性の水に対する溶解性を評価した。

以下の実施例、及び比較例で用いたポリカルボン酸系重合体を表1に示した。

また、実施例、及び比較例で用いたポリカルボン酸系重合体の乾燥下（温度30℃、0％相対湿度）における酸素透過係数を表1に示した。

表 1

No.	ポリカルボン酸系重合体	商品名	製造メーカー	数平均分子量／酸素透過係数*
1	ポリアクリル酸	アロン <sup>TM</sup> A-10SL	東亜合成（株）	6,000／50
2	ポリアクリル酸	アロン <sup>TM</sup> A-10H	東亜合成（株）	200,000／50
3	ポリアクリル酸	ジュリマー <sup>TM</sup> A-C-10SH	日本純薬（株）	1,000,000／50
4	ポリメタクリル酸	試薬	Polyscience, Inc	5,000／200
5	ポリマレイン酸	試薬	Polyscience, Inc	5,000／50
6	多価カルボン酸-アクリル酸エステル系共重合体	アロン <sup>TM</sup> A-7050	東亜合成（株）	1,000,000／20,000

酸素透過係数\*：（単位）30℃、0％相対湿度 cm<sup>3</sup>（STP）・μm／（m<sup>2</sup>・day・MPa）

実施例1～14では、発明の開示で示した発明1、2、17、及び18のフィルムおよび発明15、24の積層体を例示する。

（1）ポリカルボン酸系重合体を基材上に塗工、乾燥してフィルムを形成し、

さらにその上に多価金属化合物を塗工することにより基材／ポリカルボン酸系重合体／多価金属化合物からなる積層体を調製する過程（発明17、18のフィルムおよび発明24の積層体）、及び（2）作成した積層体を水蒸気雰囲気下に放置し、固相反応でポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を形成させる過程を例示した。さらに最終的に得られたポリカルボン酸系重合体多価金属塩積層体の評価結果を示した（発明1、および2のフィルムおよび発明15の積層体）。実施例1～14では、用いたポリカルボン酸系重合体の種類、多価金属化合物の種類、及びポリカルボン酸系重合体多価金属塩の形成条件が異なる。比較例1においては、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えてフィルム状成形物について測定した30℃、0％相対湿度における酸素透過係数が1000cm<sup>3</sup>（STP）・μm／（m<sup>2</sup>・day・MPa）以上のポリカルボン酸系重合体を用いた構成を例示した。比較例2においては、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、ポリカルボン酸系重合体の架橋物を用いた構成について例示した。

（実施例1）

ポリカルボン酸系重合体として、東亜合成（株）製ポリアクリル酸（PAA）アロン<sup>TM</sup>A-10H（数平均分子量200,000、0.00、25重量％水溶液）を、蒸留水で希釈し、10重量％水溶液を調製した。得られた水溶液を延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム：東レ（株）製ルミラール<sup>TM</sup> S10、厚さ12μm、90℃、30秒間浸漬での熱収縮率は、0.5％）上にバーコート（RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製K303 PROOFER<sup>TM</sup>）を用いて塗工し、ドライヤーにより乾燥させた。得られたコーティングフィルム層の厚さは1.0μmであった。さらに得られたコーティングフィルム上に前記バーコートをを用いて、市販の微粒子酸化亜鉛サスペンジョン（住友大阪セメント（株）製ZS303、平均粒径0.02μm、固形分30重量％分散溶剤トルエン）を塗工、乾燥させて、PET/PAA/ZnO



(酸化亜鉛) からなる積層体を作成した。ここで酸化亜鉛微粒子の乾燥塗工量は、 $1 \text{ g/m}^2$  ( $0.5 \mu\text{m}$ ) であった。該積層体を温度  $30^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $80\%$  の雰囲気コントロールした恒温恒湿槽中に  $24$  時間静置し、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることにより、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。得られた積層体について、前記の方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比  $A_{1560}/A_{1700}$ 、酸素透過度、酸、アルカリに対する溶解性を評価した。赤外線吸収スペクトルのピーク比については、雰囲気下における処理をする前、つまりPET/PAA/ZnO (酸化亜鉛) からなる積層体作成直後においても測定した。

(実施例2)

実施例1のポリアクリル酸アロン™A-10Hに代えて東亜合成(株)製ポリアクリル酸アロン™A-10SL (数平均分子量  $6,000$ 、 $40$  重量%水溶液) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

(実施例3)

実施例1のポリアクリル酸アロン™A-10Hに代えて日本合成(株)製ポリアクリル酸ジュリマ™AC-10SH (数平均分子量  $1,000$ 、 $000$ 、 $10$  重量%水溶液) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

(実施例4)

実施例1のポリアクリル酸アロン™A-10Hに代えてポリメタクリル酸(平均分子量  $5,000$ 、POLYMER, INC. 製試薬) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

(実施例5)

実施例1のポリアクリル酸アロン™A-10Hに代えてポリマレイン酸(平均分子量  $5,000$ 、POLYMER, INC. 製試薬) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

(実施例6)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、微粒子酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。微粒子酸化マグネシウムは、和光純薬工業(株)製試薬(平均粒径  $0.01 \mu\text{m}$ ) を用い、エタノール中に超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、 $\text{MgO}$  含量  $10\%$  のサスペンションを調製して用いた。得られた積層体中、 $\text{MgO}$  の乾燥塗工量は  $1 \text{ g/m}^2$  ( $0.5 \mu\text{m}$ ) であった。

(実施例7)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、マグネシウムメトキシドを用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。マグネシウムメトキシドは、Aldrich Chemical Company INC. 製試薬 ( $7.4$  重量%メタノール溶液) を用いた。得られた積層体中、マグネシウムメトキシドの乾燥塗工量は  $1 \text{ g/m}^2$  ( $0.5 \mu\text{m}$ ) であった。

(実施例8)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。酸化銅は、和光純薬工業(株)製試薬を用い、メノウ製のすり鉢で微粉化し、エタノール中に超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、 $\text{CuO}$   $10$  重量%のサスペンションを調製して用いた。得られた積層体中、 $\text{CuO}$  の乾燥塗工量は  $1 \text{ g/m}^2$  ( $0.5 \mu\text{m}$ ) であった。

(実施例9)

実施例1の微粒子酸化亜鉛に代えて、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。炭酸カルシウムは、和光純薬工業(株)製試薬を用い、メノウ製のすり鉢で微粉化し、エタノール中に超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、 $\text{CaCO}_3$   $10$  重量%のサスペンションを調製して用いた。得られた積層体中、 $\text{CaCO}_3$  の乾燥塗工量は  $1 \text{ g/m}^2$  ( $0.5 \mu\text{m}$ ) であった。

## (実施例10)

実施例1のポリアクリル酸アロン<sup>TM</sup>A-10Hに代えて、同ポリアクリル酸のNaによる部分中和物を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ポリアクリル酸の部分中和物は実施例1で調製したポリアクリル酸10重量%水溶液に対して、水酸化ナトリウムを添加溶解することにより調製した。水酸化ナトリウムは、Na量がポリアクリル酸水溶液中のカルボキシ基のモル数に対して、10mol%になるように計算して添加した。

## (実施例11)

実施例1のポリアクリル酸アロン<sup>TM</sup>A-10Hに代えて、同ポリアクリル酸のNaによる部分中和物を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ポリアクリル酸の部分中和物は実施例1で作成したポリアクリル酸10重量%水溶液に対して、水酸化ナトリウムを添加溶解することにより調製した。水酸化ナトリウムは、Na量がポリアクリル酸水溶液中のカルボキシ基のモル数に対して、20mol%になるように計算して添加した。

## (実施例12)

実施例1で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件(温度30℃、相対湿度80%の雰囲気下24時間)に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET/PAA/ZnOからなる積層体を温度60℃、相対湿度80%下にコントロールした恒温恒湿槽中に2時間静置し、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることにより、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。

## (実施例13)

実施例1で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件(温度30℃、相対湿度80%の雰囲気下24時間)に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET/PAA/ZnOからなる積層体を温度90℃、相対湿度80%にコントロールした恒温恒湿槽中に1時間静置

し、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることにより、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。

## (実施例14)

実施例1で採用したPAAの亜鉛塩の形成条件(温度30℃、相対湿度80%の雰囲気下24時間)に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例1と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET/PAA/ZnOからなる積層体をオートクレーブを用いて、120℃、(ゲージ圧)1kg/cm<sup>2</sup>、で15分間スチーム処理した。その際、積層体を保護する目的で積層体を市販の未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)で作成したパウチ中に真空パックして用いた。ポリプロピレンフィルムで作成したパウチは、高温高圧下において水蒸気を内部に透過させ、ZnイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させることは十分可能であった。スチーム処理後パウチから積層体を取り出し、PAA亜鉛塩からなる積層体を得た。

## (比較例1)

実施例1のポリアクリル酸アロン<sup>TM</sup>A-10Hに代えて、東亜合成(株)製多価カルボン酸アクリル共重合体アロン<sup>TM</sup>A-7050(アルカリ可溶性エマルジョン)を用いた以外は、実施例1と同様に積層体を作成し評価した。

## (比較例2)

ポリビニルアルコール(PVA:クラレ(株)製ポバール<sup>TM</sup>105)の10重量%を調製した。つづいて東亜合成(株)製ポリアクリル酸アロン<sup>TM</sup>A-10Hの10重量%水溶液に水酸化ナトリウムを添加溶解して部分中和PAA10重量%水溶液を調製した。水酸化ナトリウムは、Na量がポリアクリル酸水溶液中のカルボキシ基のモル数に対して、10mol%になるように計算して添加した。PVA水溶液30質量部に対して部分中和PAA水溶液を70質量部混合作して、実施例1で用いた延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上にパー

コーター (RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製K303 PROOFER™) を用いて塗工し、ドライヤーを用いて乾燥させた。得られたコーティングフィルム層の厚さは1.0 μmであった。

さらに得られた積層体を200℃に調節したオーブン中で15分間熱処理することにより、PETフィルム上にPAAとPVAのエステル結合による架構構造体を形成した。こうして作成した架構構造体が形成された積層フィルムを1g/lの水酸化マグネシウム水溶液中に浸漬し、オートクレーブを用いて、130℃、1.5kg/m<sup>2</sup>の条件下で20分間イオン架構処理をした。その結果、PAAとPVAのエステル結合による架構構造体のマグネシウム塩からなる層がPET上に形成された積層体を得た。

尚、この架構構造体のマグネシウム塩については、本発明者らによる特開平10-237180号公報記載の実施例2(15ページ)によって調製することができ、得られた積層体について実施例1と同様の評価を行った。

実施例1～14、及び比較例1～2で得られた積層体の評価結果を表2に記載した。

表2

ポリカルボン酸系重合体	多価金属化合物	コーティング層厚 (μm)	多価金属化合物の化学当量	*1 (℃)	酸アルカリ溶解性			イオン化度	ベーク比1	ベーク比2	ベーク比3	酸度	透過係数
					酸	中性	アルカリ						
実施例1	PAA分子重20万	ZnO	1.5	1.3	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	10	15
実施例2	PAA分子重6千	ZnO	1.5	1.3	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	10	15
実施例3	PAA分子重100万	ZnO	1.5	1.3	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	10	15
実施例4	ポリタリウム酸	ZnO	1.5	1.5	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	10	15
実施例5	ポリタリウム酸	ZnO	1.5	1.0	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	10	15
実施例6	PAA分子重20万	MgO	1.5	2.6	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	100	150
実施例7	PAA分子重20万	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.2	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	100	150
実施例8	PAA分子重20万	CuO	1.5	1.3	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	100	150
実施例9	PAA分子重20万	CaCO <sub>3</sub>	1.5	1.0	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	100	150
実施例10	部分中和 (10mol%) PAA	ZnO	1.5	1.3	30	溶解	溶解	溶解	0.9	0.12	9.0	5	7.5
実施例11	部分中和 (20mol%) PAA	ZnO	1.5	1.3	30	溶解	溶解	溶解	0.9	0.19	9.0	10	15
実施例12	PAA分子重20万	ZnO	1.5	1.3	60	溶解	溶解	溶解	0.9	0.05	9.0	1	1.5
実施例13	PAA分子重20万	ZnO	1.5	1.3	90	溶解	溶解	溶解	0.9	0.05	9.0	1	1.5
実施例14	PAA分子重20万	ZnO	1.5	1.3	120	溶解	溶解	溶解	0.9	0.05	9.0	1	1.5
比較例1	多価金属化合物	ZnO	1.5	2.6	30	溶解	溶解	溶解	0.8	0.05	4.0	1400	2100
比較例2	PAA架構構造体	Mg(OH) <sub>2</sub>	1.0	0.5	130	溶解	溶解	溶解	0.5	0.12	1.0	1	1.5

- \* 基材として用いたPETフィルム単体の酸素透過度：1400 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  (30°C, 80%RH)
- \* 1：カルボン酸金属塩形成条件温度
- \* 2： $A_{1500}/A_{1700}$ ：ピーク比1は水蒸気雰囲気での処理前、ピーク比2は処理後
- \* 3：(単位) $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ , (30°C, 80%RH) (酸素透過度)
- \* 4：(単位) $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ , (30°C, 80%RH) (酸素透過係数)

表2から明らかなように、実施例1～14で例示した本発明のフィルムは、優れた酸素ガスバリア性に加え、中性の水に対する安定性、酸アルカリに対する溶解性を兼ね備えていることが分かる。一方、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、フィルム状成形物について測定した30°C、0%相対湿度の条件における酸素透過係数が1000 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上のポリカルボン酸系重合体(比較例1)とPVAの架橋構造体(比較例2)を用いた場合には、前者は酸素透過度が高すぎ(比較例1)、後者は酸素バリア性は優れているものの、酸、アルカリに対して不溶であった(比較例2)。

実施例15～29では、発明の開示で示した発明1、5、17、22、および発明15、24の積層体を例示した。(1)ポリカルボン酸系重合体水溶液に揮発性塩基を加え、さらに多価金属化合物を加えて混合、溶解または分散させて、塗工液を調製する過程、(2)該塗工液を基材上に塗工乾燥させて、ポリカルボン酸系重合体と多価金属の錯体からなる積層体を形成させる過程(発明5、17、18のフィルムおよび発明24の積層体)及び(3)作成した積層体を水蒸気雰囲気下で処理し、固相反応でポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を形成させる過程を例示した(発明1、5のフィルムおよび発明15の積層体)。さらに最終的に得られたポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物からなるフィルムが形成された積層体の評価結果を示した。実施例15～28では、用いた多価金属化合物の種類と添加量、及び揮発性塩基の種類が異なる。実施例29～31ではポリカルボン酸系重合体多価金属塩の形成条件が異なる。また実施例32は、本発明の単層フィルムを例示した(発明1、5のフィルム)。比

較例3においては、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、フィルム状成形物について測定した、30°C、0%相対湿度における酸素透過係数が1000 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以上のポリカルボン酸系重合体を用いた構成について例示した。

#### (実施例15)

ポリカルボン酸系重合体として、東亜合成(株)製ポリアクリル酸(PAA)アロン<sup>TM</sup>A-10H(数平均分子量200,000、25重量%水溶液)を用いた。該PAA水溶液に対して、揮発性塩基としてアンモニア水(和光純薬工業(株)製試薬アンモニア28重量%水溶液)、酸化亜鉛(和光純薬工業(株)製試薬)、蒸留水を下記組成で順次添加し超音波ホモジナイザーで混合し、塗工液を得た。揮発性塩基(アンモニア)による亜鉛の錯体形成性を利用し、酸化亜鉛は完全に溶解し、均一な透明溶液を得た。

#### (塗液組成)

PAA 25重量%水溶液	250 g
28重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	35 g
蒸留水	505 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して40mol%(4当量)、酸化亜鉛は50mol%(1当量)、PAA濃度は6.3重量%である。得られた塗液を実施例1で用いた延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーター(RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製K303 PROOFER<sup>TM</sup>)を用いて塗工、ドライヤーを用いて乾燥させた。ここで得られる積層体中の亜鉛は、ポリアクリル酸の亜鉛塩、及びポリアクリル酸の亜鉛アンモニウム錯体塩の状態で存在するため、得られた積層

体を温度50℃、相対湿度20％にコントロールした恒温恒湿槽中に24時間静置することにより、ポリアクリル酸亜鉛アンモニウム錯体塩からポリアクリル酸亜鉛塩への転換を進めた。その結果、PET/PPA亜鉛塩からなる積層体を得た。PPA亜鉛塩からなるコーティングフィルムの厚さは1.0μmであった。得られた積層体について、前記した方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比 $A_{1560}/A_{1700}$ 、酸素透過度、酸アルカリに対する溶解性を評価した。

(実施例16)

実施例15の塗液組成に代えて下記塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成、評価した。

(塗液組成)

PPA25重量％水溶液	250g
28重量％アンモニウム水	210g
酸化亜鉛	17g
蒸留水	523g
合計	1000g

上記塗液組成中、アンモニウムはPPA中のカルボキシ基に対して40mol％(4当量)、酸化亜鉛は25mol％(0.5当量)、PPA濃度は6.3重量％である。

(実施例17)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PPA25重量％水溶液	250g
-------------	------

28重量％アンモニウム水	315g
酸化亜鉛	70g
蒸留水	365g
合計	1000g

上記塗液組成中、アンモニウムはPPA中のカルボキシ基に対して60mol％(6当量)、酸化亜鉛は10mol％(2当量)、PPA濃度は6.3重量％である。PPAに対して過剰な酸化亜鉛は、溶解せず塗液中で分散した。

(実施例18)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PPA25重量％水溶液	250g
28重量％アンモニウム水	210g
酸化銅	34g
蒸留水	506g
合計	1000g

実施例18では多価金属化合物として酸化銅(和光純業工業(株)製試薬)を用いた。上記塗液組成中、アンモニウムはPPA中のカルボキシ基に対して40mol％(4当量)、酸化銅は50mol％(1当量)、PPA濃度は6.3重量％である。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例19)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化ニッケル	33 g
蒸留水	507 g
合計	1000 g

実施例19では多価金属化合物として酸化ニッケル（和光純薬工業（株）製試験薬）を用いた。上記塗液組成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4当量）、酸化ニッケルは50mol%（1当量）、PAA濃度は5重量%、である。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例20)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化コバルト	32 g
蒸留水	508 g
合計	1000 g

実施例20では多価金属化合物として酸化コバルト（和光純薬工業（株）製試験薬）を用いた。上記塗液組成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4当量）、酸化コバルトは50mol%（1当量）、PAA濃度は6.3重量%、である。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例21)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15

と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化マグネシウム	17 g
蒸留水	523 g
合計	1000 g

実施例21では多価金属化合物として微粒子酸化マグネシウム（和光純薬工業（株）製試験薬、平均粒径0.01μm）を用いた。上記塗液組成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4当量）、酸化マグネシウムは50mol%（1当量）、PAA濃度は6.3重量%である。得られた塗液中酸化マグネシウムの一部は溶解せず、均一に分散させた。

(実施例22)

実施例15の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例15と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
炭酸カルシウム	44 g
蒸留水	496 g
合計	1000 g

実施例22では多価金属化合物として微粒子炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製試験薬をメノウ製すり鉢で粉砕）を用いた。上記塗液組成中、アンモニアはPAA中のカルボキシ基に対して400mol%（4倍当量）、炭酸カルシウム50mol%（1当量）、PAA濃度は6.3重量%、である。得られた塗液

中炭酸カルシウムの一部は溶解せず、均一に分散させた。

(実施例 23)

実施例 15 の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例 15 と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化亜鉛	28 g
水酸化ナトリウム	7 g
蒸留水	505 g

合計 1000 g

実施例 23 では塗液に水酸化ナトリウムを添加することにより、PAA のカルボキシ基に対して 20 mol % を部分中和した。多価金属化合物としては、酸化亜鉛を用い、上記塗液組成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 40 mol % (4 当量)、酸化亜鉛 40 mol % (0.8 当量)、ナトリウム 20 mol % (0.2 当量)、PAA 濃度は 6.3 重量%である。

(実施例 24)

実施例 15 で用いたアンモニアに代えて、揮発性塩基としてモノメチルアミン (和光純薬工業 (株) 製試薬) を用いる以外は実施例 1 と同様にして積層体を作成評価した。その際の塗液組成は以下の通りである。

(塗液組成)

PAA25 重量%水溶液	250 g
モノメチルアミン	107 g
酸化亜鉛	35 g

蒸留水	608 g
合計	1000 g

上記塗液組成中、モノメチルアミンは PAA 中のカルボキシ基に対して 40 mol % (4 当量)、酸化亜鉛 50 mol % (1 当量)、PAA 濃度は 6.3 重量%、である。

(実施例 25)

実施例 15 の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例 15 と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化銅	17 g
酸化亜鉛	17 g
蒸留水	506 g
合計	1000 g

実施例 25 では多価金属化合物として酸化銅、及び酸化亜鉛 (ともに和光純薬工業 (株) 製試薬) を混合して用いた。上記塗液組成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 40 mol % (4 当量)、酸化銅は 25 mol % (0.5 当量)、酸化亜鉛は 25 mol % (0.5 当量)、PAA 濃度は 6.3 重量%、である。得られた塗液は透明均一であった。

(実施例 26)

実施例 15 の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例 15

と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	210 g
酸化マグネシウム	8 g
酸化亜鉛	17 g
蒸留水	515 g
合計	1000 g

実施例 26 では多価金属化合物として酸化マグネシウム (平均粒径 0.01 μm)、及び酸化亜鉛 (ともに和光純薬工業 (株) 製試薬) を混合して用いた。上記塗液構成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 400 mol % (4 当量)、酸化マグネシウムは 25 mol % (0.5 当量)、酸化亜鉛は 25 mol % (0.5 当量)、PAA 濃度は 6.3 重量%である。得られた塗液中酸化マグネシウムの一部は溶解せず、均一に分散させた。

(実施例 27)

実施例 17 の塗液組成に炭酸アンモニウムを加える以外は、実施例 17 と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	315 g
酸化亜鉛	70 g
炭酸アンモニウム	162 g
蒸留水	203 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、酸化亜鉛は PAA 中のカルボキシ基に対して 100 mol % (2 当量)、PAA 濃度は 6.3 重量%である。実施例 17 で溶解しなかった、過剰な酸化亜鉛は、炭酸アンモニウムを加えることにより、炭酸亜鉛アンモニウム錯体を形成し溶解、透明均一な塗液を得た。

(実施例 28)

実施例 27 の塗液組成に代えて、以下の塗液組成を用いる以外は実施例 27 と同様に積層体を作成評価した。

(塗液組成)

PAA 25 重量%水溶液	250 g
28 重量%アンモニア水	315 g
酸化亜鉛	105 g
炭酸アンモニウム	200 g
蒸留水	130 g
合計	1000 g

上記塗液構成中、アンモニアは PAA 中のカルボキシ基に対して 400 mol % (4 当量)、酸化亜鉛は 150 mol % (3 当量)、PAA 濃度は 6.3 重量%である。PAA に対して過剰な酸化亜鉛は、炭酸アンモニウムを加えることにより、炭酸亜鉛アンモニウム錯体を形成し溶解、透明均一な塗液を得た。

(実施例 29)

実施例 15 で採用した PAA の亜鉛塩の形成条件 (温度 50℃、相対湿度 20% の雰囲気下 24 時間) に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例 15 と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET / (PAA + ZnO) + 揮発



性塩基としてアンモニア) からなる積層体を温度 60℃、相対湿度 80% にコントロールした恒温恒湿槽中に 2 時間静置した。

(実施例 30)

実施例 15 で採用した PAA の亜鉛塩の形成条件 (温度 50℃、相対湿度 20% の雰囲気下 24 時間) に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例 15 と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET / (PAA + ZnO + 揮発性塩基としてアンモニア) からなる積層体を温度 90℃、相対湿度 80% にコントロールした恒温恒湿槽中に 1 時間静置した。

(実施例 31)

実施例 15 で採用した PAA の亜鉛塩の形成条件 (温度 50℃、相対湿度 20% の雰囲気下 24 時間) に代えて、以下の条件を用いる以外は実施例 15 と同様に積層体を作成し評価した。ここでは、PET / (PAA + ZnO + 揮発性塩基としてアンモニア) からなる積層体をオートクレーブを用いて、120℃、1 kg / cm<sup>2</sup> で 15 分間スチーム処理した。その際、積層体を保護する目的で積層体を市販の未延伸ポリプロピレンフィルム (CPP) で作成したパウチ中に真空パックして用いた。ポリプロピレンフィルムで作成したパウチは、高温高圧下において水蒸気を内部に透過させ、PAA 中の多価金属化合物と PAA を固相反応で反応せしめ、PAA の亜鉛塩を形成させることは十分可能であった。

(実施例 32)

実施例 15 と同様の塗液を用い、塗液を 20 cm × 20 cm のガラス板上に流延し、50℃ にコントロールしたオーブン中で 24 時間乾燥、乾燥後得られたフィルムをガラス板から剥がしとることにより、厚さ 100 μm、透明均一

な単層フィルムを得た。さらに得られた単層フィルムを温度 50℃、相対湿度 20% にコントロールした恒温恒湿槽中に 24 時間静置した。前記した実施例の積層体同様、単層フィルムについても実施例 15 と同様の評価を行った。

(比較例 3)

実施例 15 のポリアクリル酸アロン™A-10H に代えて、東亜合成 (株) 製多価カルボン酸アクリル共重合体アロン™A-7050 (アルカリ可溶性エマルジョン、固形分 40 重量%) を用い下記構成の塗液を調製、実施例 15 と同様に積層体を作成し評価した。

(塗液組成)

多価カルボン酸アクリル共重合体エマルジョン	125 g
28 重量% アンモニア水	100 g
酸化亜鉛	14 g
蒸留水	761 g
合計	1000 g

ここで市販の多価カルボン酸アクリル共重合体中の不飽和カルボン酸モノマー組成は約 50 mol% であり、アンモニアはカルボキシ基に対して約 40 mol% (4 倍当量)、酸化亜鉛は 50 mol% (1 当量) になるように配合した結果、均一で透明な水溶液を得た。

実施例 15 ~ 32、及び比較例 3 で得られた積層体の評価結果を表 3 に記載した。

No.	ポリカルボン酸系重合体	多価金属化合物/PAの加ボキシル基に対する添加量(当量)/揮発性塩基の種類	フィルム の厚さ (μm)	膜 アルカリ性 中性 酸性	イオン 化度	ピーク比 *1	酸濃度 *2	酸透過 係数 *3
実施例 15	PAA	ZnO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 16	PAA	ZnO/0.5/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.5	1.0	200
実施例 17	PAA	ZnO/2.0/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 18	PAA	CoO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 19	PAA	NiO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 20	PAA	CoO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 21	PAA	MgO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 22	PAA	CaCO <sub>3</sub> /1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	100
実施例 23	部分中和PAA	ZnO/0.8/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	100
実施例 24	PAA	ZnO/1/5×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	10
実施例 25	PAA	CuO+ZnO/0.5+0.5/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 26	PAA	MgO+ZnO/0.5+0.5/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	10
実施例 27	PAA	ZnO/2/7×E-7+酸緩衝剤ニウム	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 28	PAA	ZnO/3/7×E-7+酸緩衝剤ニウム	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 29	PAA	ZnO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 30	PAA	ZnO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 31	PAA	ZnO/1/7×E-7	1.0	溶解	不溶	0.9	9.0	1
実施例 32	PAA	ZnO/1/7×E-7	100	不溶	不溶	0.9	9.0	1
比較例 3	多価金属化合物	ZnO/1/7×E-7	1.0	不溶	不溶	0.9	9.0	1400

表 3

基材として用いたPETフィルム単体の酸素透過度は、1400cm<sup>3</sup>(STP)/m<sup>2</sup>・day・MPa (30℃、80%RH)

\*1: A<sub>1560</sub>/A<sub>1700</sub>

\*2: (単位) cm<sup>3</sup>(STP)/m<sup>2</sup>・day・MPa、(30℃、80%RH) (酸素透過度)

\*3: (単位) cm<sup>3</sup>(STP)・μm/m<sup>2</sup>・day・MPa、(30℃、80%RH) (酸素透過係数)

表3から明らかなように、実施例15〜32で例示した本発明のフィルムは、優れた酸素ガスバリア性に加え、中性の水に対する安定性、酸及びアルカリに対する溶解性を兼ね備えていることが分かる。一方、実施例のポリカルボン酸系重合体に代えて、フィルム状成形物について測定した30℃、0%相対湿度における酸素透過係数が1000cm<sup>3</sup>(STP)・μm/(m<sup>2</sup>・day・MPa)以上のポリカルボン酸系重合体を用いた場合には、酸素ガスバリア性が不十分であった(比較例3)。

実施例33〜41では、

発明の開示で示した発明15、24の積層体、発明39、43の包装袋、及び発明40、44の加熱殺菌用包装材料を例示した。(1) 基材上にポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物からなるフィルムが形成された積層体を作成する過程、(2) 該積層体を含むラミネートフィルムを作成する過程、及び(3) その用途、について例示した。実施例33〜43ではそれぞれ主として、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物からなるフィルムを形成する支持体としてのプラスチック基材が異なる。実施例42、43では基材上にポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物、及び揮発性塩基からなるフィルムが形成された積層体を作成する過程、(2) 該積層体を含むラミネートフィルムを作成する過程、及び(3) その用途、について例示した。実施例42、43では支持体として用いたプラスチック基材が異なる。

## (実施例 33)

先ず、下記構成の塗液 1、2、3 を調製した。塗液 1 は、基材とポリカルボン酸系重合体層との接着性を向上させるためのアンカーコート（以下 A C）塗液である。塗液 2 はポリカルボン酸系重合体として用いたポリアクリル酸塗液、塗液 3 はポリアクリル酸層上に酸化亜鉛微粒子を配するための酸化亜鉛含有樹脂塗液である。

塗液 1：大日本インキ化学工業（株）製ドライミネート、アンカーコート兼用

接着剤：デイックドライ<sup>TM</sup> L X-747A、硬化剤：KX-75、

溶剤：酢酸エチル

(配合)	L X-747A	10 k g
	K X-75	1.5 k g
	酢酸エチル	18.5 k g
合計		30 k g

塗液 2：東亜合成（株）製ポリアクリル酸：アロン<sup>TM</sup>A-10H、溶剤：水、

イソプロピルアルコール

(配合)	アロン <sup>TM</sup> A-10H（25%水溶液）	10 k g
	イソプロピルアルコール	38 k g
	水	2 k g
合計		50 k g

塗液 3：住友大阪セメント（株）製超微粒子酸化亜鉛含有塗料 Z R 133、不揮発分 33 重量%（内 酸化亜鉛超微粒子 18 重量%）、

硬化剤：大日本インキ化学工業（株）製イソシアネートプレポリマー D N 980、

溶剤：トルエン及びメチルエチルケトン

(配合)	Z R 133	30 k g
	D N 980	3 k g
合計		33 k g

2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET：東レ（株）製ルミラー<sup>TM</sup> P 60、厚さ 12  $\mu$ m、内面コロナ処理、90℃、30 秒間、熱水浸漬での熱収縮率は、0.5%）を基材とし、上記の塗液 1、2、3 をこの順番で多色刷りグラビア印刷機を用いて、順次塗工、乾燥することにより、PET/AC（0.3 g/m<sup>2</sup>）/PAA（0.5 g/m<sup>2</sup>、0.4  $\mu$ m）/ZnO（ZnO として 1 g/m<sup>2</sup>、0.8  $\mu$ m）からなる積層体を得た。括弧内に各層の乾燥塗布量を示した。得られた積層体にヒートシール性を付与する目的で、塗工面に對して、未延伸ポリプロピレンフィルム（CPP：昭和電工（株）製アロマー<sup>TM</sup> E T-20、厚さ 60  $\mu$ m）をドライラミネートした。ラミネートはドライラミネーターを用い、ドライラミネート用接着剤（以下 AD）として、前記した大日本インキ化学工業（株）製デイックドライ<sup>TM</sup> L X-747A を兼用した。得られたラミネートフィルムの構成は、PET/AC/PAA/ZnO/AD/CPP。得られたラミネートフィルムの CPP 面どうしをインパルスシーラーで張り合わせることにより製袋し、200 g の水を充填し、サイズ 25 cm × 15 cm の水充填パウチを作成した。水充填パウチに対して、以下の 3 通りの処理を行った。（1）30℃にコントロールしたオーブン中で 24 時間静置、（2）90℃の水中で 1 時間浸漬、（3）食品のレトルト殺菌に用いる高圧釜を用いて、120℃、2.5 k g/cm<sup>2</sup>の条件で 30 分間加圧、加熱処理。前記処理は、食品包装袋において、内容物が高含水食品である場合やボイル、レトルト殺菌をうける場合を想定した。以上の処理後、ラミネートフィルムの酸素透過度を測定した。

## (実施例 34)

実施例 33 で用いた PET フィルムに代えて、2 軸延伸 6 ナイロンフィルム（ONY：ユニチカ（株）製エンブレム<sup>TM</sup> ONBC、厚さ 15  $\mu$ m、両面コロナ

処理、90℃、30秒間、熱水浸漬での熱収縮率は、2%)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例35)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、2軸延伸ポリプロピレンフィルム(OPP:東レ(株)製トレファン<sup>TM</sup>BO、厚さ20μm、片面コロナ処理、90℃、30秒間、熱水浸漬での熱収縮率は2%)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例36)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP:東レ合成(株)製トレファン<sup>TM</sup>NO ZK93K、厚さ60μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例37)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、未延伸ポリエチレンフィルム(LLDPE:東セロ(株)製TUX<sup>TM</sup>TCS、厚さ50μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例38)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、未延伸ナイロン(CNy:東レ合成(株)製レイファン<sup>TM</sup>NO1401、厚さ50μm、片面コロナ処理)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

(実施例39)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、アルミ蒸着PET(Alvm PET:尾池工業(株)製テトライト<sup>TM</sup>ATAV、厚さ12μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。塗液

1、2、3の塗工はアルミ蒸着面に対して行った。

(実施例40)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、透明蒸着(酸化珪素)PET(SiO<sub>x</sub>vmPET:尾池工業(株)製MOS<sup>TM</sup>TR、厚さ12μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。塗液1、2、3の塗工は酸化珪素蒸着面に対して行った。

(実施例41)

実施例33で用いたPETフィルムに代えて、透明蒸着(酸化アルミ)PET(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>vmPET:東洋メタライジング(株)製BARRIALOX<sup>TM</sup>VM-PET1011、厚さ12μm)を用いた以外は実施例33と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。塗液1、2、3の塗工は酸化アルミ蒸着面に対して行った。

(実施例42)

実施例33で用いた塗液1、2、3に代えて下記塗液4を用いた。

塗液4 (配合)

アロン <sup>TM</sup> A-10H (PAA25重量%水溶液)	25kg
28重量%アンモニア水	21kg
酸化亜鉛	3.5kg
水	50.5kg
合計	100kg

実施例33で用いた2軸延伸ポリエチレンテフタレートフィルムを基材とし、上記の塗液4をダイコーターを用いて、塗工、乾燥することにより、積層体を得た。塗液4の乾燥塗布量は0.5g/m<sup>2</sup>、(0.4μm)で、得られた積層体は、実施例33と同様、塗工面をCPPと張り合わせラミネートフィルムを作成、処理、評価を行った。

(実施例 4 3)

実施例 4 2 で用いた P E T フィルムに代えて、2 軸延伸 6 ナイロンフィルム ( O N Y : ユニチカ (株) 製 エンブレム<sup>TM</sup> O N B C、厚さ 1 5 μm、両面コロナ処理) を用いた以外は実施例 4 2 と同様にラミネートフィルムの作成、処理、評価を行った。

実施例 3 3 ~ 4 3 で得られたラミネートフィルムの評価結果を表 4 記載した。

表 4

No.	ラミネートフィルム構成	PAA/ZnO コート層 厚さ合計 (μm)	多価金属 化合物の 化学当量 (cm <sup>2</sup> (STP)・μm <sup>2</sup> ・day・MPa、 30℃、80%RH)	処理後の酸素透過度 (透過係数) cm <sup>2</sup> (STP) / m <sup>2</sup> ・day・MPa、30℃、80%RH			処理 2 ※			処理 3 ※			P-7 比 (A <sub>1560</sub> /A <sub>1700</sub> )
				処理 1 ※	処理 2 ※	処理 3 ※	処理 1	処理 2	処理 3	処理 1	処理 2	処理 3	
実施例 33	PET / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	10 (12)	1 (1.2)	1 (1.2)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 34	ONY / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	10 (12)	1 (1.2)	1 (1.2)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 35	OPP / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	50 (60)	1 (1.2)	1 (1.2)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 36	CPP / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	50 (60)	1 (1.2)	1 (1.2)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 37	LDPE / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	50 (60)	1 (1.2)	1 (1.2)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 38	CNY / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	10 (12)	1 (1.2)	1 (1.2)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 39	PET (Al <sub>100</sub> ) / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	0.1 (0.12)	0.1 (0.12)	0.1 (0.12)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 40	PET (SiO <sub>100</sub> ) / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	0.1 (0.12)	0.1 (0.12)	0.1 (0.12)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 41	PET (Al <sub>100</sub> ) / AC / PAA / ZnO / AD / CPP	1.2	3.6	0.1 (0.12)	0.1 (0.12)	0.1 (0.12)	4	9	9	4	9	9	9
実施例 42	PET / PAA + ZnO + γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / AD / CPP	0.4	1	1 (1.2)	1 (1.2)	1 (1.2)	9	9	9	9	9	9	9
実施例 43	ONY / PAA + ZnO + γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / AD / CPP	0.4	1	1 (1.2)	1 (1.2)	1 (1.2)	9	9	9	9	9	9	9

(※) 処理 1 : 水充填バッチを温度 30℃で 24 時間保管  
処理 2 : 水充填バッチを温度 90℃の水中で 1 時間ボイル処理  
処理 3 : 水充填バッチを高圧殺菌釜を用いて 120℃、30 分間レトルト処理  
基材として用いた PET フィルム単体の酸素透過度は 1400 cm<sup>2</sup> (STP) / m<sup>2</sup>・day・MPa (30℃、80%RH)

表4から明らかなように、本発明の積層体からなるラミネートフィルム、及びそれから製袋作成したパウチは、食品の保存や高温水蒸気や熱水による殺菌を想定した処理操作を経ても尚、優れた酸素ガスバリア性を有していることが分かる。

実施例44～52では、発明の開示で示した発明3、発明19のフィルム、それらの積層体について例示した。

(1) 基材上にポリカルボン酸系重合体の層(a)と多価金属化合物の層(b)からなるフィルムが層(b)/層(a)/層(b)の順序で形成されたフィルムを調製する過程、(2) 該フィルムを含むラミネートフィルムを作成する過程、及び(3) その用途について例示した。実施例44～52では各々主として、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物からなるフィルムを形成する支持体としてのプラスチック基材が異なる。

#### (実施例44)

下記構成の塗液1、2を調製した。塗液1はポリカルボン酸系重合体として用いたポリアクリル酸塗液、塗液2はポリアクリル酸層上に酸化亜鉛超微粒子を配合するための酸化亜鉛含有樹脂塗液である。

塗液1：ポリアクリル酸（東亜合成（株）製、アロン<sup>TM</sup>A-10H）、溶剤：水、イソプロピルアルコール

(配合) アロン <sup>TM</sup> A-10H（25%水溶液）	10 kg
イソプロピルアルコール	38 kg
水	2 kg
合計	50 kg

塗液2：超微粒子酸化亜鉛含有塗料（住友大阪セメント（株）、ZR133、

不揮発分33重量%（内、酸化亜鉛超微粒子18重量%）、

硬化剤（大日本インキ化学工業（株）製、イソシアネートプレポリマーDN980、溶剤（トルエン及びメチルエチルケトン））

(配合) ZR133	30 kg
DN980	3 kg
合計	33 kg

実施例33で用いた2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを基材として、この基材表面に塗液2、塗液1、塗液2の順番で多色刷りグラビア印刷機を用いて、順次塗工し、乾燥することでPET/ZnO（ZnOとして0.5 g/m<sup>2</sup>、0.25 μm）/PAA（0.5 g/m<sup>2</sup>、0.4 μm）/ZnO（ZnOとして0.5 g/m<sup>2</sup>、0.25 μm）からなる積層体を得た。括弧内に各層の乾燥塗布量を示した。得られた積層体にヒートシール性を付与する目的で、塗工面に対して、未延伸ポリプロピレンフィルム（CPP：昭和電工（株）製、アロマー<sup>TM</sup>ET-20、厚さ、60 μm）をドライラミネートした。ラミネートはドライラミネーターを用い、ドライラミネート用接着剤（以下AD）として、大日本インキ化学工業（株）製、ディックドライ<sup>TM</sup> LX-747Aを使用した。得られたラミネートフィルムの構成は、PET/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPPであった。得られたラミネートフィルムのCPP面同士をインパルスシーラーで貼り合わせることで製袋し、200 gの水を充填し、サイズ25 cm×15 cmの水充填パウチを得た。水充填パウチに対して、以下の3通りの処理を行った。(1) 30℃に調節したオーブン中で24時間静置、(2) 90℃の水中で1時間浸漬、(3) 食品のトレット殺菌に用いる高圧釜を用いて、120℃、2.5 kg/cm<sup>2</sup>の条件で30分間加圧、加熱処理。前記処理は、食品包装体において、内容物が高含水食品である場合や、ポイル、レトルト殺菌をうける場合を想定した。以上の処理後、ラミネートフィルムの酸

素透過度を測定した。

(実施例 45)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、2 軸延伸 6 ナイロンフィルム (ONY と略称) (ユニチカ (株) 製、エンブレム<sup>TM</sup> ONBC、厚さ 15  $\mu\text{m}$ 、両面コロナ処理、90℃、30 秒、熱水浸漬での熱収縮率: 2%) を用いた以外は実施例 33 と同様にラミネートの作成、処理、評価を行った。

(実施例 46)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、2 軸延伸ポリプロピレンフィルム (OPP と略称) (東レ (株) 製、トレファン<sup>TM</sup> BO、厚さ 20  $\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理、90℃、30 秒、熱水浸漬での熱収縮率: 2%) を用いた以外は実施例 44 と同様にラミネートの作成、処理、評価を行った。

(実施例 47)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、未延伸ポリプロピレンフィルム (CPP) (東レ (株) 製、トレファン<sup>TM</sup>NO ZK93K、厚さ 60  $\mu\text{m}$ ) を用いた以外は実施例 44 と同様にラミネートの作成、処理、評価を行った。

(実施例 48)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、未延伸ポリエチレンフィルム (LLDPE) (東セロ (株) 製、TUX<sup>TM</sup>TCS、厚さ 50  $\mu\text{m}$ ) を用いた以外は実施例 44 と同様にラミネートの作成、処理、評価を行った。

(実施例 49)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、未延伸 ナイロン (CNY) (東レ合成 (株) 製、レイファン<sup>TM</sup>NO1401、厚さ 70  $\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理) を用いた以外は実施例 44 と同様にラミネートの作成、処理、

評価を行った。塗液 1、2 の塗工は、コロナ処理面に対して行った。

(実施例 50)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、アルミ蒸着 PET (AlV m PET) (尾池工業 (株) 製、テトライト<sup>TM</sup>ATAV、厚さ 12  $\mu\text{m}$ ) を用いた以外は実施例 44 と同様にラミネートの作成、処理、評価を行った。塗液 1、2 の塗工はアルミ蒸着面に対して行った。

(実施例 51)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、透明蒸着 (酸化珪素) PET (SiOx v m PET) (尾池工業 (株) 製、MOS<sup>TM</sup>TR、厚さ 12  $\mu\text{m}$ ) を用いた以外は実施例 44 と同様にラミネートの作成、処理、評価を行った。塗液 1、2 の塗工は酸化珪素蒸着面に対して行った。

(実施例 52)

実施例 44 で用いた PET フィルムに代えて、透明蒸着 (酸化アルミ) PET (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v m PET) (東洋メタライジング (株) 製、BARIALOX TM VM – PET1011、厚さ 12  $\mu\text{m}$ ) を用いた以外は実施例 44 と同様にラミネートの作成、処理、評価を行った。塗液 1、2 の塗工は酸化アルミ蒸着面に対して行った。実施例 44 ~ 52 の評価結果を表 5 に示した。

No.	PAA+ZnO 歩留金属化合物の化学当量 (μm)		処理後の酸素透過度 (酸素透過係数) cm <sup>2</sup> (STP)/m <sup>2</sup> ・day・MPa、(30℃、80%RH)		ピーク比 (A <sub>1560</sub> /A <sub>1700</sub> )	
	PAA+ZnO 歩留金属化合物の化学当量 (μm)	処理後の酸素透過度 (酸素透過係数) cm <sup>2</sup> (STP)/m <sup>2</sup> ・day・MPa、(30℃、80%RH)	cm <sup>2</sup> (STP)・μm/m <sup>2</sup> ・day・MPa、(30℃、80%RH)	処理 * 1 処理 * 2 処理 * 3	処理 * 1 処理 * 2 処理 * 3	処理 * 1 処理 * 2 処理 * 3
実施例 44	PET/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	4
実施例 45	ONy/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	9
実施例 46	OPP/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	9
実施例 47	CPP/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	4
実施例 48	LDPE/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	4
実施例 49	CNy/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	9
実施例 50	PET (A17m)/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	9
実施例 51	PET (S10xvm)/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	9
実施例 52	PET (A10jvm)/ZnO/PAA/ZnO/AD/CPP	0.9	3.6	5 (4.5)	1 (0.9)	9

処理 \* 1 : 水充填バッチを温度 30℃で 24 時間保管  
処理 \* 2 : 水充填バッチを温度 90℃で水中で 1 時間バッチ処理  
処理 \* 3 : 水充填バッチを高圧釜を用いて 120℃、30 分間バッチ処理  
\* 基材として用いた PET 単体の酸素透過度は 1400cm<sup>2</sup>(STP)/m<sup>2</sup>・day・MPa  
(30℃、80%RH) であった (実施例 44 ~ 52、及び参考例 1 ~ 9)。

以下、実施例 53 ~ 55 では、(1) ポリカルボン酸系重合体を基材上に塗工、乾燥してフィルムを形成し、さらにその上に多価金属化合物を蒸着法を用いて塗工することで基材/ポリカルボン酸系重合体/多価金属化合物からなる積層体を調製する過程、及び (2) 作成した積層体を水蒸気雰囲気下で放置し、固相反応でポリカルボン酸系重合体の多価金属塩を形成させる過程を例示した。

(実施例 53)

ポリカルボン酸系重合体として、ポリアクリル酸 (PAA) (東亜合成 (株) 製、アロン™A-H、数平均分子量 200,000、25 重量%水溶液) を、蒸留水で希釈し、10 重量%水溶液を調製した。得られた水溶液を実施例 1 で用いた延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーター (RK PRINT-COAT INSTRUMENT 社製、K303 PROOFER™) を用い塗工し、ドライヤーにより乾燥させた。得られたコーティングフィルム層の厚さは 0.1 μm であった。さらにコーティングフィルムのポリアクリル酸層の上にペルジャー型真空蒸着器を用いて亜鉛 (金属) を蒸着した。亜鉛蒸着層の厚さは 0.05 μm であった。該積層体を温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気中にて 24 時間静置し、Zn イオンを PAA 層に移行せしめ、固相反応で PAA の亜鉛塩を形成させることで、PAA 亜鉛塩からなる積層体を得た。得られた積層体について、前記の方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比 A<sub>1560</sub>/A<sub>1700</sub>、酸素透過度、酸、アルカリに対する溶解性を評価した。

(実施例 54)

実施例 53 の亜鉛に代えて、銅 (金属) を用いた以外は、実施例 53 と同様に積層体を作成し評価した。銅蒸着層の厚さは 0.05 μm であった。



(実施例55)

実施例53の亜鉛に代えて、カルシウム（金属）を用いた以外は、実施例53と同様に積層体を作成し評価した。カルシウム蒸着層の厚さは0.05μmであった。実施例53～55の評価結果を表6に示した。

表6

No.	I	II	多価金属 PAA/ の化学当量の厚さ (μm)	*1 (℃)	酸アルカリ溶解性			イオン 化度	ピーク比	酸蒸透過度(透過係数) cm <sup>3</sup> (STP)/m <sup>2</sup> ・day・MPa、(30℃、80%RH) cm <sup>3</sup> (STP)・μm/m <sup>2</sup> ・day・MPa、(30℃、80%RH)	
					酸	中性	アルカリ				
実施例 53	PAA	Zn 蒸着	2.4	0.15	30	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10 (1.5)
実施例 54	PAA	Cu 蒸着	2.4	0.15	30	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10 (1.5)
実施例 55	PAA	Ca 蒸着	2.0	0.15	30	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10 (1.5)

I：ポリカルボキシ酸系重合体  
II：多価金属化合物  
III：酸蒸透過度、単位 (cm<sup>3</sup>(STP)/m<sup>2</sup>・day・MPa) (30℃、80%RH)  
\*1：カルボキシ酸塩形成温度

参考例 1～9 には、実施例 1～14、33～41、53～55 に対する参考例として、多価金属化合物のみを基材に塗工し、水蒸気雰囲気下に置く処理をした場合の酸素透過度を示した。

(参考例 1)

実施例 1 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に ZnO 微粒子をコーティングし、PET/ZnO のフィルムを得た。このフィルムを実施例 1 と同様、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽で 24 時間静置した。

(参考例 2)

実施例 6 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に酸化マグネシウムをコーティングし、PET/酸化マグネシウムのフィルムを得た。このフィルムを実施例 1 と同様、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽で 24 時間静置した。

(参考例 3)

実施例 7 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 1 と同様にして、PET フィルム上にマグネシウムメトキシドをコーティングし、PET/マグネシウムメトキシドのフィルムを得た。このフィルムを実施例 1 と同様、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽で 24 時間静置した。

(参考例 4)

実施例 8 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に酸化銅をコーティングし、PET/酸化銅のフィルムを得た。このフィルムを実施例

1 と同様、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽で 24 時間静置した。

(参考例 5)

実施例 9 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 1 と同様にして、PET フィルム上に炭酸カルシウムをコーティングし、PET/炭酸カルシウムのフィルムを得た。このフィルムを実施例 1 と同様、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽で 24 時間静置した。

(参考例 6)

実施例 33 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 33 と同様にして、PET フィルム上に酸化亜鉛含有塗料をコーティングし、PET/AC/ZnO/AD/CPP のラミネートパウチを調製した。得られたパウチは実施例 33 と同様、水を充填し、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽で 24 時間静置した。

(参考例 7)

実施例 53 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 53 と同様にして、PET フィルム上に亜鉛(金属)を蒸着し、PET/Zn (金属)のフィルムを得た。このフィルムを実施例 53 と同様、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽で 24 時間静置した。亜鉛層の蒸着は、腐食により変色した。

(参考例 8)

実施例 54 に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 54 と同様にして、PET フィルム上に銅(金属)を蒸着し、PET/銅(金属)のフィルムを得た。このフィルムを実施例 54 と同様、温度 30℃、相対湿度 80% の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽

で用いた延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）上にパーコーター（BK PRINT-COAT INSTRUMENT 社製、K303 PROOFER™）を用い塗工し、ドライヤーにより乾燥させた。得られたコーティングフィルム層の厚さは1.0 μmであった。更に、コーティングフィルム上に前記パーコーターを用いて、10重量%乳酸カルシウム水溶液を塗工し、乾燥させて、PET/PA/乳酸カルシウムからなる積層体を得た。乳酸カルシウムの乾燥塗工量は、2 g/m<sup>2</sup>（1 μm）であった。この積層体を温度30℃、相対湿度80%の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽中で24時間静置し、CaイオンをPA層中に移行せしめ、固相反応でPAのカルシウム塩を形成させることで、PAカルシウム塩からなる積層体を得た。得られた積層体については、前記の方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比A<sub>1560</sub>/A<sub>1700</sub>、酸素透過度、酸、アルカリに対する溶解性を評価した。

(実施例 57)

実施例 56において、10重量%乳酸カルシウム水溶液に代えて、10重量%乳酸亜鉛水溶液を用いた以外は、実施例 56と同様にして、PET/PA/乳酸亜鉛からなる積層体を得た。乳酸亜鉛の乾燥塗工量は2 g/m<sup>2</sup>（1 μm）であった。この積層体を温度30℃、相対湿度80%雰囲気にて調節した恒温恒湿槽中で24時間静置し、ZnイオンをPA層中に移行せしめ、固相反応でPAの亜鉛塩を形成させることで、PA亜鉛塩からなる積層体を得た。得られた積層体については、前記の方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比A<sub>1560</sub>/A<sub>1700</sub>、酸素透過度、酸、アルカリに対する溶解性を評価した。

(実施例 58)

実施例 56において、10重量%乳酸カルシウム水溶液に代えて、10重

で24時間静置した。銅の層の銅は、腐食により変色した。

(参考例 9)

実施例 55に対し、ポリアクリル酸水溶液を基材フィルム上に塗工する操作を行わないこと以外は実施例 55と同様にして、PETフィルム上にカルシウム（金属）を蒸着し、PET/カルシウム（金属）のフィルムを得た。このフィルムを実施例 55と同様、温度30℃、相対湿度80%の雰囲気にて調節した恒温恒湿槽中で24時間静置した。カルシウムの層のカルシウムは、金属光沢を消失し、白化した。参考例 1～9の評価を表7に示した。

表 7

No.	I	II	*1 (°C)	III
参考例 1	PET	ZnO	30	1400
参考例 2	PET	MgO	30	1400
参考例 3	PET	Mg メトキシド	30	1400
参考例 4	PET	CuO	30	1400
参考例 5	PET	CaCO <sub>3</sub>	30	1400
参考例 6	PET	ZnO 塗料	30	1400
参考例 7	PET	Zn 蒸着	30	700
参考例 8	PET	Cu 蒸着	30	300
参考例 9	PET	Ca 蒸着	30	1400

I：ポリカルボン酸系重合体  
II：多価金属化合物  
III：酸素透過度、単位 (cm<sup>3</sup> (STP)/m<sup>2</sup>・day・MPa) (30℃、80%RH)  
\*1：カルボン酸塩形成温度

(実施例 56)

ポリカルボン酸系重合体として、ポリアクリル酸（PAA）（東亜合成（株）製、アロン™A-H、数平均分子量200,000、2.5重量%水溶液）を、蒸留水で希釈し、10重量%水溶液を調製した。得られた水溶液を実施例 1

量%アクリル酸カルシウム水溶液を用いた以外は、実施例56と同様にして、PET/PAA/アクリル酸カルシウムからなる積層体を得た。アクリル酸カルシウムの乾燥塗工量は2 g/m<sup>2</sup> (1 μm)であった。この積層体を温度30℃、相対湿度80%の雰囲気調節した恒温恒湿槽中で24時間静置し、CaイオンをPAA層中に移行せしめ、固相反応でPAAのカルシウム塩を形成させることで、PAAカルシウム塩からなる積層体を得た。得られた積層体については、前記の方法でイオン化度、赤外線吸収スペクトルのピーク比A<sub>1560</sub>/A<sub>1700</sub>、酸素透過度、酸、アルカリに対する溶解性を評価した。

実施例56～58の評価結果を表8に示した。

No.		I	II	*1 (℃)	PAA、多価 金属化合 物の厚さ (μm)	多価金属 化合物の 化学当量	酸アルカリ溶解性			イオン 化度	ピーク比	酸透過速度(透過係数) cm <sup>2</sup> (STP)/m <sup>2</sup> ・day・MPa、(30℃、 80%RH) cm <sup>2</sup> (STP)・μm/m <sup>2</sup> ・day・MPa、 (30℃、80%RH)
							酸	中性	アルカリ			
実施例 56	PAA	Calac.	30	2	0.94	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10 (20)	
実施例 57	PAA	Znlac.	30	2	0.86	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10 (20)	
実施例 58	PAA	Znac.	30	2	1.1	溶解	不溶	溶解	0.8	4.0	10 (20)	

表8

I：ポリカルボクシ酸系重合体  
II：多価金属化合物：Calac. 乳酸カルシウム、Znlac. 乳酸亜鉛、Znac. アクリル酸カルシウム  
III：酸素透過度、単位 (cm<sup>2</sup>(STP)/m<sup>2</sup>・day・MPa) (30℃、80%RH)  
\*1：カルボキシル基形成温度

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、ポリカルボン酸系重合体と多価金属化合物とからなり、酸素等のガスバリア性に優れ、中性の水、及び高温水蒸気や熱水の影響で外観、形状、及びガスバリア性が損なわれることがない耐性を有する、フィルム、積層体、その工業的に簡便で安価な製造方法が提供される。本発明のフィルム、及びその積層体は、酸素等の影響により、劣化を受けやすい食品、飲料、薬品、医薬品、電子部品等の精密金属部品の包装体、包装容器や真空断熱材料として適している。さらに長期にわたり安定したガスバリア性能が必要で、かつポイル、レトルト殺菌等の高温熱水条件下での処理を必要とする物品の包装材料として好適に使用することができる。また一方で本発明のフィルムは、特定の条件下、酸、またはアルカリに対する易溶解性を有し、廃棄時において分離回収を容易に行うことが可能な易廃棄性を併せ持つことから、上記した用途の中でも、特に包装材料の分離回収が必要な分野において好適に使用することができる。

## 請求の範囲

1. ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を原料とするフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1700}/A_{1700}$ ) が 0.25 以上であるフィルム。
2. フィルムがポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有することを特徴とする請求項 1 記載のフィルム。
3. 層 (a) と層 (b) が、層 (b) / 層 (a) / 層 (b) の順序、又は層 (a) / 層 (b) / 層 (a) の順序に隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有することを特徴とする請求項 2 記載のフィルム。
4. 互いに隣接する全ての層 (a) 及び層 (b) の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計 ( $A_t$ ) に対する多価金属化合物 (B) の合計 ( $B_t$ ) の化学当量が 0.2 以上であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のフィルム。
5. フィルムがポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) を含む混合物からなることを特徴とする請求項 1 記載のフィルム。
6. ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.2 化学当量以上の量の多価金属化合物 (B) を含むことを特徴とする請求項 5 記載のフィルム。
7. ポリカルボン酸系重合体 (A) が、それを単独でフィルムに成形したときに、30℃、相対湿度 0% における酸素透過係数が  $1.000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフィルム。
8. ポリカルボン酸系重合体 (A) が、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸の中から選ばれた少なくとも一種の重合性単量体からなる単独重合体、

共重合体、及び/またはそれらの混合物である請求項1～7のいずれかに記載のフィルム。

9. 多価金属化合物 (B) が2価の金属化合物である請求項1～8のいずれかに記載のフィルム。

10. 酸及び/またはアルカリに易溶性である請求項1～9のいずれかに記載のフィルム。

11. 厚みが0.001mm～1mmである請求項1～10のいずれかに記載のフィルム。

12. ガスバリア材用である請求項1～11のいずれかに記載のフィルム。

13. 酸素透過係数が30℃、相対湿度80%で $1000\text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である請求項1～12のいずれかに記載のフィルム。

14. 請求項1～13のいずれかに記載のフィルムを基材の少なくとも片面側に記してなる積層体。

15. ガスバリア材用である請求項14記載の積層体。

16. 酸素透過係数が30℃、相対湿度80%で $1000\text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である請求項14又は15記載の積層体。

17. ポリカルボン酸系重合体 (A) と多価金属化合物 (B) を原料とするフィルムであって、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) が0.25未満であるフィルム (P)。

18. ポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位を少なくとも1単位有することを特徴とする請求項17記載のフィルム (P-1)。

19. 層 (a) と層 (b) が、層 (b) / 層 (a) / 層 (a) / 層 (b) の順序、又は層 (a) / 層 (b) / 層 (a) の順序に隣接した層構成単位を少なくとも1単位有することを特徴とする請求項18記載のフィルム (P-1a)。

20. 互いに隣接する全ての層 (a) 及び層 (b) の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計 (A t) に対する多価金属化合物 (B) の合計 (B t) の化学当量が0.2以上であることを特徴とする請求項18記載のフィルム (P-1-1)。

21. 互いに隣接する全ての層 (a) 及び層 (b) の合計を基準として、それらの層中に含まれるカルボキシ基の合計 (A t) に対する多価金属化合物 (B) の合計 (B t) の化学当量が0.2以上であることを特徴とする請求項19記載のフィルム (P-1a-1)。

22. ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B) を含む混合物からなることを特徴とする請求項17記載のフィルム (P-2)。

23. ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.2化学当量以上の量の多価金属化合物 (B) を含むことを特徴とする請求項22記載のフィルム (P-2-1)。

24. 請求項17記載のフィルム (P) を基材の少なくとも片面側に記してなる積層体。

25. ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる溶液又は分散液、及び多価金属化合物 (B) と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により支持体上に皮膜を形成することを特徴とする請求項17記載のフィルム (P) の製造方法。

26. ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる溶液又は分散液、及び多価金属化合物 (B) と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により支持体上に層 (a) 及び層 (b) を形成することを特徴とする請求項18記載のフィルム (P-1) の製造方法。

27. ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる溶液又は分散液、及び多価金属化合物 (B) と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により層 (b) / 層 (a) / 層 (b) の順序、又は層 (a) / 層 (b) / 層 (b) / 層

(a) の順序に支持体上に層 (a) 及び層 (b) を形成することを特徴とする請求項 19 記載のフィルム (P-1 a) の製造方法。

28. ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C) 及び溶媒を含む混合物の溶液又は分散液を用いて、コーティング法によって支持体上に皮膜を形成することを特徴とする請求項 22 記載のフィルム (P-2) の製造方法。

29. 請求項 28 記載のフィルム (P-2) の製造方法において、ポリカルボン酸系重合体 (A) の全てのカルボキシ基に対して、0.2 化学当量以上の量の多価金属化合物 (B) と 1.0 化学当量以上の揮発性塩基 (C) を用いることを特徴とする請求項 23 記載のフィルム (P-2-1) の製造方法。

30. 請求項 17 記載のフィルム (P) を、相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) を 0.25 以上とすることを特徴とする請求項 1 記載のフィルムの製造方法。

31. 請求項 18 記載のフィルム (P-1) を、相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) を 0.25 以上とすることを特徴とする請求項 2 記載のフィルムの製造方法。

32. 請求項 19 記載のフィルム (P-1 a) を、相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) を 0.25 以上とすることを特徴とする請求項 3 記載のフィルムの製造方法。

33. 請求項 22 記載のフィルム (P-2) を、相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置き、該フィルムの赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) を 0.25 以上とすることを特徴とする請求項 5 記載のフィルムの製造方法。

34. 請求項 24 記載の積層体を、相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置き、該積層体の赤外線吸収スペクトルのピーク比 ( $A_{1560}/A_{1700}$ ) を 0.25 以上とすることを特徴とする請求項 14 記載の積層体の製造方法。

35. ポリカルボン酸系重合体 (A) と溶媒からなる溶液又は分散液、及び

多価金属化合物 (B) と溶媒からなる溶液又は分散液を用いて、コーティング法により支持体上にポリカルボン酸系重合体 (A) からなる層 (a) と多価金属化合物 (B) からなる層 (b) が隣接した層構成単位を少なくとも 1 単位有するフィルムを形成し、形成したフィルムを相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置くことを特徴とする請求項 2 記載のフィルムの製造方法。

36. ポリカルボン酸系重合体 (A)、多価金属化合物 (B)、揮発性塩基 (C) 及び溶媒を含む混合物の溶液又は分散液を用いて、コーティング法によって支持体上に皮膜を形成し、形成した皮膜を相対湿度 20% 以上の雰囲気下に置くことを特徴とする請求項 5 記載のフィルムの製造方法。

37. 請求項 17~23 のいずれかに記載のフィルムからなる袋、シート、又は容器。

38. 請求項 17~23 のいずれかに記載のフィルムからなる加熱殺菌用包装材料。

39. 請求項 24 記載の積層体からなる袋、シート、又は容器。

40. 請求項 24 記載の積層体からなる加熱殺菌用包装材料。

41. 請求項 1~13 のいずれかに記載のフィルムからなる袋、シート、又は容器。

42. 請求項 1~13 のいずれかに記載のフィルムからなる加熱殺菌用包装材料。

43. 請求項 14~16 のいずれかに記載の積層体からなる袋、シート、又は容器。

44. 請求項 14~16 のいずれかに記載の積層体からなる加熱殺菌用包装材料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/05173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>1</sup> C08J5/18, C08J7/04, B32B27/30, B65D30/02, B65D65/02,  
B65D65/40//C08L33:02, C08L35:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>1</sup> C08J5/18, C08J7/04, B32B27/30, B65D30/02, B65D65/02,  
B65D65/40, C08L33/02, C08L35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1086981 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 28 March, 2001 (28.03.01), Claims: page 5, Par. No. [0026] to page 7, Par. No. [0034] & JP 2000-931 A Page 5, Par. No. [0019] to page 6, Par. No. [0026] & AU 9931698 A & CN 1297464 A & KR 2001042653 A & WO 99/52973 A1	1-44
X	EP 890432 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 13 January, 1999 (13.01.99), Claims: page 9, line 53 to page 10, line 54 & WO 98/09813 A1 Page 17, line 20 to page 20, last line & AU 9741355 A & BR 9706701 A & CN 1200698 A & KR 2000064329 A & MX 9803522 A1 & TW 358791 A & US 6022913 A	1-4, 7-21, 24-27, 30-32, 34, 35, 37-44 5, 6, 22, 23, 28, 29, 33, 36
A		

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search  
21 May, 2003 (21.05.03)

Date of mailing of the international search report  
03 June, 2003 (03.06.03),

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/05173

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-221571 A (Mitsui Du Pont Chemical Kabushiki Kaisha), 26 August, 1997 (26.08.97), Claims: page 3, Par. No. [0013] (Family: none)	1, 5-11, 13, 14, 16, 17, 22-24, 37, 39, 41, 43 2-4, 12, 15, 18-21, 25-36, 38, 40, 42, 44
A		
X	JP 8-176316 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims: page 2, Par. No. [0001]; page 5, Par. Nos. [0027] to [0032] (Family: none)	1, 5-11, 13, 14, 16, 17, 22-24, 37, 39, 41, 43 2-4, 12, 15, 18-21, 25-36, 38, 40, 42, 44
A		
X	JP 6-107874 A (Mitsui Du Pont Chemical Kabushiki Kaisha), 19 April, 1994 (19.04.94), Claims: pages 2 to 3, Par. No. [0008]; page 3, Par. No. [0016] (Family: none)	1, 5-16, 17, 22-24, 37, 39, 41, 43 2-4, 18-21, 25-36, 38, 40, 42, 44
A		
A	EP 560369 A2 (NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 15 September, 1993 (15.09.93), Claims & JP 5-255554 A & DE 69325834 E & US 5322877 A	1-44
A	JP 7-102016 A (Toyota Motor Corp.), 18 April, 1995 (18.04.95), Claims (Family: none)	1-44

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)



国際調査報告			国際出版番号 PCT/JPO3/05173
C (続き) 関連すると認められる文献			
引用文献のカテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号	
X	EP 890432 A1 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 1999. 01. 13, 特許請求の範囲, 第9頁第53行-第10頁第54行&WO 98/0981 3 A1, 第17頁第20行-第20頁最終行&AU 974135 5 A&BR 9706701 A&CN 1200698 A&KR 2000064329 A&MX 9803522 A1&TW 35 8791 A&US 6022913 A	1-4, 7-21, 24-27, 30-32, 34, 35, 37-44  5, 6, 22, 23, 28, 29, 33, 36	
X	JP 9-221571 A (三井・デュポンケミカル株式会社) 1997. 08. 26, 特許請求の範囲, 第3頁【0013】(ファミリーなし)	1, 5-11, 13, 14, 16, 17, 22-24, 37, 39, 41, 43 2-4, 12, 15, 18-21, 25-36, 38, 40, 42, 44	
X	JP 8-176316 A (株式会社日本触媒) 1996. 07. 09, 特許請求の範囲, 第2頁【0001】, 第5頁【0027】-【0032】(ファミリーなし)	1, 5-11, 13, 14, 16, 17, 22-24, 37, 39, 41, 43 2-4, 12, 15, 18-21, 25-36, 38, 40, 42, 44	
X	JP 6-107874 A (三井・デュポンケミカル株式会社) 1994. 04. 19, 特許請求の範囲, 第2-3頁【0008】, 第3頁【0016】(ファミリーなし)	1, 5-16, 17, 22-24, 37, 39, 41, 43 2-4, 18-21, 25-36, 38, 40, 42, 44	
A	EP 560369 A2 (NIPPON GOHSEI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1993. 09. 15, 特許請求の範囲&JP 5-255554 A&DE 6 9325834 E&US 5322877 A	1-44	
A	JP 7-102016 A (トヨタ自動車株式会社) 1995. 04. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-44	

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

国際調査報告		国際出版番号 PCT/JPO3/05173							
<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl.<sup>7</sup> C08J 5/18 C08J7/04 B32B27/30 B65D30/02 B65D65/02 B65D65/40 // C08L33:02 C08L35:00</p>									
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小図資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl.<sup>7</sup> C08J 5/18 C08J7/04 B32B27/30 B65D30/02 B65D65/02 B65D65/40 C08L33/02 C08L35/00</p>									
<p>最小図資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1926-1996年</p> <p>日本国特許庁 1971-2003年</p> <p>日本国実用新案公報 1996-2003年</p> <p>日本国実用新案公報 1994-2003年</p>									
<p>国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)</p> <p>CAS ONLINE</p>									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 1086981 A1 (Kureha Chemical In dustry Co., Ltd.) 2001. 03. 28, 特許請求 の範囲, 第5頁【0026】-第7頁【0034】&amp;JP 200 0-931 A, 第5頁【0019】-第6頁【0026】&amp;AU 9931698 A&amp;CN 1297464 A&amp;KR 200104 2653 A&amp;WO 99/52973 A1</td> <td>1-44</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	EP 1086981 A1 (Kureha Chemical In dustry Co., Ltd.) 2001. 03. 28, 特許請求 の範囲, 第5頁【0026】-第7頁【0034】&JP 200 0-931 A, 第5頁【0019】-第6頁【0026】&AU 9931698 A&CN 1297464 A&KR 200104 2653 A&WO 99/52973 A1	1-44
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号							
X	EP 1086981 A1 (Kureha Chemical In dustry Co., Ltd.) 2001. 03. 28, 特許請求 の範囲, 第5頁【0026】-第7頁【0034】&JP 200 0-931 A, 第5頁【0019】-第6頁【0026】&AU 9931698 A&CN 1297464 A&KR 200104 2653 A&WO 99/52973 A1	1-44							
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>									
<p>* 引用文献のカテゴリ</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>「B」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「C」優先権主張に基礎を拠る文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「D」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「E」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「F」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「G」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「H」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「I」同一パテントファミリー文献</p>									
国際調査を行った日		21. 05. 03							
国際調査報告の発注日		03.06.03							
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>天野 宏樹</p> <p>4 J 9272</p>							
電話番号 03-3581-1101		内線 3456							

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)